

Université de Montréal

**Étude des homocomplexes et cocomplexes cristaux liquides polymères
supramoléculaires à chaînes latérales**

Par
Afizatou Fassassi

Département de chimie
Faculté des Arts et Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures en vue de l'obtention du grade de
maîtrise en sciences (M. Sc.) en chimie

Août 2006

© Afizatou Fassassi 2006



QD

3

U54

2007

V.002

2007-01-03

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé

**Étude des homocomplexes et cocomplexes cristaux liquides polymères
supramoléculaires à chaînes latérales**

Présenté par

Afizatou Fassassi

a été évalué par le jury composé des personnes suivantes :

Françoise Winnik
présidente-rapporteure

C. Geraldine Bazuin
directrice de recherche

Suzanne Giasson
membre du jury

Résumé

La chimie supramoléculaire est utilisée dans notre projet pour obtenir des polymères et copolymères cristaux liquides thermotropes à chaînes latérales. Des surfactants de longueur de chaîne alkyle différente (SnBr, $n = 22, 16, 10$) ainsi qu'un surfactomésogène (SM12Br), tous fonctionnalisés par un groupe ammonium quaternaire, sont synthétisés. Le but ultime du projet est de complexer un mélange de deux petites molécules (SM12Br et SnBr) au poly(4-styrène sulfonate) de sodium (PSSNa), en proportion équimolaire des groupes ammonium et sulfonate, afin d'étudier le type de cocomplexation (plutôt statistique ou plutôt par bloc) obtenue, et sa dépendance sur la longueur moléculaire de SnBr par rapport au SM12Br. Pour comparaison, nous avons préparé et étudié le comportement des homocomplexes correspondants et des petites molécules seules. Leurs propriétés thermiques et structurales sont analysées par calorimétrie différentielle à balayage, microscopie optique polarisée et diffraction de rayons X. Les petites molécules présentent toutes un polymorphisme entre différentes phases cristallines, avant d'atteindre l'état isotrope; seul le S10Br possède une phase cristalline liquide (smectique A). Tous les complexes possèdent une mésophase cristalline liquide (smectique A) en monocouche sur une très large gamme de température, certains restant biréfringents jusqu'à décomposition. Le SM12Br et SnBr semblent se mélanger dans une certaine mesure dans les cocomplexes, indiquant une tendance vers une cocomplexation statistique ou en courtes séquences.

Mots clés : chimie supramoléculaire, complexation, interactions ioniques, cristaux liquides thermotropes, mésophases, surfactants, surfactomésogènes, polymères cristaux liquides à chaînes latérales, homocomplexes, cocomplexes.

Summary

Supramolecular chemistry is used to synthesize thermotropic side chain liquid crystal polymers and copolymers. Surfactants of different alkyl chain lengths (SnBr , $n = 22, 16, 10$) and a surfactomesogen (SM12Br), all functionalized by a quaternary ammonium group, were synthesized. As the ultimate goal of the project, pairs of small molecules (SM12Br and one of SnBr) were ionically complexed with sodium poly(4-styrene sulfonate) (PSSNa), where the ammonium and sulfonate groups are in equimolar proportion; the nature of the cocomplexation (whether more statistical or more block-like) and its dependence on the surfactant length were studied. By comparison, the corresponding homocomplexes were also prepared and studied, as well as the small molecules alone. Their thermal and structural properties were analyzed by differential scanning calorimetry, polarizing optical microscopy and X-ray diffraction. All of the small molecules are polymorphic as a function of temperature, with two or more crystalline phases before becoming isotropic; only S10Br has a liquid crystalline phase (smectic A). All of the complexes have a monolayer liquid crystalline mesophase (smectic A) over a very broad temperature range, some of the complexes remaining birefringent until degradation. In the cocomplexes, SM12Br and SnBr appear to be fairly well mixed in most cases, indicating that cocomplexes tend to be statistical or formed of short blocks.

Key words: supramolecular chemistry, complexation, ionic interactions, thermotropic liquid crystals, mesophases, surfactants, surfactomesogens, side chain liquid crystal polymers, homocomplexes, cocomplexes.

Table des matières

Résumé	i
Summary	ii
Table des matières.....	iii
Liste des tableaux.....	vii
Liste des figures	x
Remerciements.....	xix

Chapitre 1. Introduction

1.1. Introduction générale	1
1.2. Les cristaux liquides.....	2
1.3. Les mésophases cristallines liquides thermotropes.....	5
1.3.1. Les mésophases nématiques.....	6
1.3.1.1. Nématique uniaxiale.....	6
1.3.1.2. Nématique chiral ou phase cholestérique.....	7
1.3.2. Les mésophases smectiques	8
1.3.2.1. La mésophase smectique A.....	8
1.3.2.2. La mésophase smectique C	9
1.3.2.3. Les mésophases hexatiques smectiques : SmB, SmF, SmI....	11
1.4. Les polymères cristaux liquides	13
1.4.1. Les PCL à chaîne principale	14
1.4.2. Les PCL à chaînes latérales.....	15
1.4.3. Les PCL dispersés	17
1.5. Les polymères cristaux liquides supramoléculaires.....	18
1.5.1. Polymères cristaux liquides par liaisons hydrogène	19

1.5.2. Polymères cristaux liquides par interactions ioniques	24
1.5.3. Complexes polyélectrolyte-surfactant.....	28
1.5.4. Cocomplexes à chaînes latérales.....	31
1.6. Projet de recherche.....	33
1.7. Références.....	40

Chapitre 2. Partie expérimentale

2.1. Synthèse du bromure de 4-méthoxy 4' -dodécanoxytriéthylammoniumbiphényle (SM12Br)	47
2.1.1. Étape I : synthèse de 4-méthoxy 4'-hydroxybiphényle (I)	47
2.1.2. Étape II : synthèse du bromure de 4-méthoxy 4'-dodécanoxybiphényle (II)	49
2.1.3. Étape III : synthèse du bromure de 4-méthoxy 4'-dodécanoxytriéthylammoniumbiphényle (III)	49
2.2. Réaction de quaternisation des 1-bromoalcanes	53
2.2.1. Synthèse du bromure de 1-dodécosyltriéthylammonium (S22Br) et du bromure de 1-décahexyltriéthylammonium (S16Br)	53
2.2.2. Synthèse du bromure de 1-décyltriéthylammonium (S10Br)	56
2.3. Préparation des complexes.....	57
2.3.1. Homocomplexes : surfactomésogène ou surfactant avec le polyélectrolyte.....	57
2.3.2. Cocomplexes : surfactomésogène / surfactant / polyélectrolyte SM12 / Sn / PSS (n = 22, 16, 10).....	59
2.4. Techniques d'analyse.....	60
2.4.1. Résonance magnétique nucléaire de protons (RMN ^1H)	60

2.4.2. Analyse élémentaire	61
2.4.3. Spectroscopie à énergie dispersive (EDS)	63
2.4.4. Analyse thermogravimétrique (TGA).....	63
2.4.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	64
2.4.6. Microscopie optique polarisée (POM)	65
2.4.7. Analyse de diffraction de rayons X.....	66
2.5. Références	69

Chapitre 3. Caractérisation des petites molécules et des homocomplexes

3.1. Caractérisation des petites molécules fonctionnalisées	71
3.1.1. Surfactomésogène (SM12Br).....	71
3.1.2. Surfactants.....	80
3.2. Caractérisation des homocomplexes	87
3.2.1. Analyses élémentaires et stabilité thermique	87
3.2.2. Analyses thermiques des homocomplexes.....	94
3.2.2.1. Homocomplexe SM12 / PSS (1 / 1).....	94
3.2.2.2. Homocomplexe S22 / PSS (1 / 1)	96
3.2.2.3. Homocomplexe S16 / PSS (1 / 1)	96
3.2.2.3. Homocomplexe S10 / PSS (1 / 1)	97
3.2.3. Analyses structurales des homocomplexes	99
3.2.3.1. Homocomplexe SM12 / PSS.....	99
3.2.3.2. Homocomplexe S22 / PSS	105
3.2.3.3. Homocomplexe S16 / PSS	109
3.2.3.4. Homocomplexe S10 / PSS	112
3.4. Discussion et conclusions	114
3.5. Références	118

Chapitre 4. Caractérisation des cocomplexes SM12 / Sn / PSS

4.1. Analyses élémentaires et stabilité thermique	122
4.2. Analyses thermiques des cocomplexes	127
4.2.1. Cocomplexe SM12 / S22 / PSS.....	127
4.2.2. Cocomplexe SM12 / S16 / PSS.....	131
4.2.3. Cocomplexe SM12 / S10 / PSS.....	133
4.3. Analyses structurales des cocomplexes	135
4.3.1. Cocomplexe SM12 / S22 / PSS.....	135
4.3.2. Cocomplexe SM12 / S16 / PSS.....	141
4.3.3. Cocomplexe SM12 / S10 / PSS.....	144
4.4. Discussion et conclusions	157
4.4. Références	163

Conclusions générales

Annexe

Annexe Chapitre 2.....	169
Annexe Chapitre 3.....	171
Annexe Chapitre 4.....	181

Liste des tableaux

Tableau 2.1: Analyse élémentaire du surfactomésogène (SM12Br) et des surfactants (SnBr).....	51
Tableau 3.1 : Températures de dégradation, $T_d^{2\%}$ et $T_d^{5\%}$, des petites molécules fonctionnalisées et des homocomplexes.	71
Tableau 3.2 : Données thermiques obtenues par DSC pour les petites molécules (données, en italique, représentent le refroidissement).	75
Tableau 3.3 : Distances de Bragg (d_n où n représente l'ordre de la réflexion) déterminées à partir des diffractogrammes rayons X à différentes températures (T), et longueur moléculaire calculée (l_c) des petites molécules dans une conformation étendue.	78
Tableau 3.4 : Analyse élémentaire des homocomplexes SM12 / PSS et Sn / PSS ($n = 22, 16, 10$).	91
Tableau 3.5 : Comparaison du pourcentage de complexation de S10 / PSS.	93
Tableau 3.6 : Données thermiques obtenues par DSC pour les homocomplexes (données en italique sont celles du refroidissement).	95
Tableau 3.7 : Distances de Bragg (d_n , d_w) déterminées à partir des diffractogrammes des rayons X (température ambiante) et longueurs moléculaires calculées (l_c) des homocomplexes dans une conformation étendue.	103
Tableau 4.1 : Analyse élémentaire des cocomplexes SM12 / Sn / PSS ($n = 22, 16, 10$).	123
Tableau 4.2 : Températures de dégradation, $T_d^{5\%}$, des cocomplexes.....	126

Tableau 4.3 : Données thermiques des cocomplexes obtenues au premier balayage par DSC (données en italique sont celles du refroidissement).....	130
Tableau 4.4 : Distances de Bragg obtenues par diffraction rayons X du SM12 / S22 / PSS à différentes températures.	137
Tableau 4.5 : Distances de Bragg obtenues par diffraction rayons X du SM12 / S16 / PSS à différentes températures.	143
Tableau 4.6 : Distances de Bragg obtenues par diffraction des rayons X du SM12 / S10 / PSS (0.5 / 0.5 / 1) à différentes températures.	147
Tableau 4.7 : Distances de Bragg obtenues par diffraction rayons X du SM12 / S10 / PSS (0.5 / 1 / 1) à différentes températures.	151
Tableau 4.8 : Distances de Bragg obtenues par diffraction rayons X du SM12 / S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1) à différentes températures.	156
Tableau 2.2 : Comparaison des données issues du premier empilement (Avant [♦]) et du deuxième empilement (Après [°]) des composants de la colonne d'analyse élémentaire.....	170
Tableau 3.8 : Valeurs des distances de Bragg aux petits et grands angles des homocomplexes SM12 / PSS aux différentes températures étudiées (pour la figure 3-13(a)).....	175
Tableau 3.9 : Valeurs des distances de Bragg aux petits et grands angles des homocomplexes S22 / PSS aux différentes températures étudiées.	176
Tableau 3.10 : Valeurs des distances de Bragg aux petits et grands angles des homocomplexes S16 / PSS aux différentes températures étudiées.	177

Tableau 3-11 : Valeurs des distances de Bragg aux petits et grands angles des homocomplexes S10 / PSS préparés avec les équivalences (1.5 / 1) et (2 / 1).	180
---	-----

Liste des figures

Figure 1-1 : Représentation schématique des différents types de cristaux liquides selon la forme de la molécule : (a) calamitique, (b) sanidique et (c) discotique	3
Figure 1-2 : Représentation schématique de la structure et des composantes d'une molécule cristalline liquide de type calamitique.	4
Figure 1-3 : Exemples de cristaux liquides calamitiques.....	5
Figure 1-4 : Représentation schématique de l'organisation moléculaire dans une mésophase nématique uniaxiale.	6
Figure 1-5 : Illustration de la structure d'une phase nématique chirale.....	7
Figure 1-6 : Illustration de la structure d'une phase smectique A.....	9
Figure 1-7 : Illustration de la structure d'une phase smectique C.....	10
Figure 1-8 : Illustration de la structure d'une phase smectique C chiral.	10
Figure 1-9 : Structure de la phase hexatique smectique B.	11
Figure 1-10 : Structure de la phase hexatique smectique F.	12
Figure 1-11 : Structure de la phase hexatique smectique I	13
Figure 1-12 : Représentation schématique de la structure un polymère cristal liquide à chaîne principale.	14
Figure 1-13 : Polymère cristal liquide à chaîne principale en phase (a) nématique et (b) smectique.	15
Figure 1-14 : Représentation structurale des mésogènes dans un polymère cristal liquide à chaînes latérales.	16
Figure 1-15 : Représentation schématique de polymères cristaux liquides supramoléculaires (a) à chaîne principale et (b) à chaînes latérales, obtenus par liaisons non-covalentes.	19

Figure 1-16 : Représentation schématique de la superstructure obtenue par liaisons hydrogène : système étudié par Lehn et coll. (C = cristal, M = mésophase, I = isotrope).....	20
Figure 1-17 : Molécules bifonctionnelles (1 à 4) et PCL à chaîne principale (5) étudié par Griffin et coll.....	21
Figure 1-18 : Composantes moléculaires utilisées dans le système étudié par Kato et Fréchet.....	22
Figure 1-19 : Composantes moléculaires du polymère cristal liquide à chaînes latérales, obtenu à l'aide de liaisons hydrogène, étudié par Bazuin et Brandys.	23
Figure 1-20 : Composantes moléculaires utilisées dans le système étudié par Kawakami et Kato.	24
Figure 1-21 : Composantes moléculaires du polymère cristal liquide à chaînes latérales, obtenu à l'aide de liaisons ioniques, étudié par Ujiie et Iimura.....	25
Figure 1-22 : Structures moléculaires des composantes des complexes ioniques étudiés par Bazuin et Tork.	26
Figure 1-23 : Composants moléculaires utilisés dans le système étudié par Tork et Bazuin.	27
Figure 1-24 : Structure moléculaire : A) du surfactomésogène, B) des surfactants et C) du polyélectrolyte.	34
Figure 1-25 : Représentation schématique de la complexation ionique dans les systèmes étudiés dans le cadre de ce mémoire. A) complexe SM12 / PSS, B) Sn / PSS.	37

Figure 1-26 : Schéma de la réaction de complexation ionique du surfactomégène (A) ou de surfactant (B) avec le polyélectrolyte : homocomplexes.	38
Figure 1-27 : Schéma de la réaction de complexation ionique du surfactomésogène et de surfactant avec le polyélectrolyte : cocomplexe.	39
Figure 2-1 : Représentation schématique de la synthèse du surfactomésogène, SM12Br.	48
Figure 2-2 : Spectre RMN ^1H du surfactomésogène, SM12Br.	52
Figure 2-3 : Représentation schématique de la synthèse des surfactants SnBr ($n = 22, 16$).	53
Figure 2-4 : Spectre RMN ^1H des surfactants SnBr ($n = 22, 16, 10$).	55
Figure 2-5 : Représentation schématique de la synthèse du surfactant S10Br	56
Figure 2-6 : Représentation schématique de la préparation des homocomplexes et des cocomplexes.	57
Figure 2-7 : Reproduction schématique de la colonne utilisée pour l'analyse élémentaire : "Avant" indique l'empilement utilisé jusqu'en février 2006 et "Après" indique l'empilement utilisé après cette date.	62
Figure 3-1 : Analyses thermogravimétriques des petites molécules SM12Br, SnBr ($n = 22, 16, 10$), du polyélectrolyte PSSNa et des homocomplexes [(a) SM12 / PSS, (b) S22 / PSS, (c) S16 / PSS, (d) S10 / PSS]. ...	72
Figure 3-2 : Thermogrammes DSC (première chauffe suivie de refroidissement) du surfactomésogène SM12Br et des surfactants SnBr ($n = 22, 16, 10$); (a) et (b) sont respectivement des thermogrammes de S22Br et	

S16Br obtenus au refroidissement après une chauffe arrêtée à 120°C.	74
Figure 3-3 : Diffractogrammes des rayons X du surfactomésogène pur, SM12Br, obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).	76
Figure 3-4 : Représentation schématique de la structure en monocouche (A) et en bicouche partielle (B) du surfactomésogène, SM12Br.....	79
Figure 3-5 : Diffractogrammes des rayons X du surfactant S22Br obtenus en chauffe aux températures indiquées.	82
Figure 3-6 : Diffractogrammes des rayons X du surfactant S16Br obtenus en chauffe aux températures indiquées.	83
Figure 3-7 : Diffractogrammes des rayons X du surfactant S10Br obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).....	84
Figure 3-8 : Spectres EDS de l'homocomplexe SM12 / PSS (1 / 1).....	88
Figure 3-9 : Spectre EDS de l'homocomplexe S10 / PSS (1 / 1).....	89
Figure 3-10 : Thermogrammes DSC de l'homocomplexe SM12 / PSS.....	95
Figure 3-11 : Thermogrammes DSC de l'homocomplexe S22 / PSS.	97
Figure 3-12 : Thermogrammes DSC en chauffe des homocomplexes S16 / PSS et S10 / PSS (b_1 = balayage 1, b_2 = balayage 2); vitesse de balayage = 20°C min ⁻¹	98
Figure 3-13(a) : Diffractogrammes des rayons X du complexe entre le SM12 et le PSS, obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).	100

- Figure 3-13(b)** : Diffractogrammes des rayons X du complexe entre le SM12 et le PSS, obtenus à différentes températures, montrant l'évolution de l'asymétrie du halo aux grands angles (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite). 101
- Figure 3-14** : Structure moléculaire d'une unité monomère de l'homocomplexe SM12 / PSS. 104
- Figure 3-15** : Diffractogrammes des rayons X du complexe entre le surfactant S22 et le PSS, obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite). 106
- Figure 3-16** : Structure moléculaire d'une unité monomère de l'homocomplexe S22 / PSS. 108
- Figure 3-17** : Diffractogrammes des rayons X, du complexe entre le surfactant S16Br et le PSS, obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite). 110
- Figure 3-18** : Diffractogrammes des rayons X du complexe entre le surfactant S10Br et le PSS, obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite). 113
- Figure 4-1** : Structure moléculaire du cocomplexe SM12 / S22 / PSS, sans distribution spécifique (en blocs ou aléatoire) de SM12 et S22 le long des chaînes PSS. 121
- Figure 4-2** : Analyses thermogravimétriques des petites molécules SM12Br, SnBr ($n = 22, 16, 10$), du polyélectrolyte PSSNa et des cocomplexes [(a)

SM12 / S22 / PSS, (b) SM12 / S16 / PSS, (c) SM12 / S10 / PSS].	125
Figure 4-3 : Thermogrammes DSC des cocomplexes SM12 / S22 / PSS et SM12 / S16 / PSS obtenus à une vitesse de balayage de $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$	128
Figure 4-4 : Thermogrammes DSC des cocomplexes SM12 / S10 / PSS (1 ^{er} et 2 ^e indiquent premier et deuxième balayages).	129
Figure 4-5 : Diffractogrammes des rayons X du cocomplexe SM12 / S22 / PSS (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).....	136
Figure 4-6 : Cocomplexe SM12 / S22 / PSS comparé aux homocomplexes de SM12 et S22 à différentes températures.	140
Figure 4-7 : Diffractogrammes des rayons X du cocomplexe SM12 / S16 / PSS obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).	142
Figure 4-8 : Cocomplexe SM12 / S16 / PSS comparé aux homocomplexes SM12 / PSS et S16 / PSS.	145
Figure 4-9 : Diffractogrammes des rayons X du cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.5 / 0.5 / 1) (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).....	146
Figure 4-10 : Diffractogramme du cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.5 / 0.5 / 1) comparé aux homocomplexes SM12 / PSS et S10 / PSS.	149
Figure 4-11 : Diffractogrammes des rayons X du cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.5 / 1 / 1) (la flèche pointée vers le bas indique le sens d'évolution des températures).	150

Figure 4-12 : Cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.5 / 1 / 1) comparé aux homocomplexes SM12 / PSS et S10 / PSS à différentes températures.	153
Figure 4-13 : Diffractogrammes des rayons X du cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1) obtenus à différentes températures, (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).....	155
Figure 4-14 : Cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1) comparé aux homocomplexes SM12 / PSS et S10 / PSS à différentes températures.	158
Annexe 3-1 : Thermogrammes DSC du surfactant SM12Br au second balayage.	172
Annexe 3-2 : Thermogrammes DSC du surfactant S22Br au second balayage.	172
Annexe 3-3 : Thermogrammes DSC du surfactant S16Br au second balayage.	173
Annexe 3-4 : Thermogrammes DSC du surfactant S10Br au second balayage.	173
Annexe 3-5 : Spectres EDS de l'homocomplexe Sn / PSS (n = 22, 16); a) avant dialyse et b) après dialyse.	174
Annexe 3-6 : Spectre EDS de l'homocomplexe S10 / PSS après dialyse: a) 1.5 / 1; b) 2 / 1.	178
Annexe 3-7 : Thermogrammes DSC de l'homocomplexe S10 / PSS préparé avec l'équivalence 2 / 1.	179
Annexe 3-8 : Diffractogrammes rayons X de l'homocomplexe S10 / PSS préparé avec différentes équivalences de S10Br.	179
Annexe 4-1 : Spectres EDS du cocomplexe SM12 / S22 / PSS : a) avant dialyse et b) après dialyse.....	182

Annexe 4-2 : Spectres EDS du cocomplexe SM12 / S16 / PSS : a) avant dialyse et b) après dialyse.	183
Annexe 4-3 : Spectres EDS du cocomplexe SM12 / S10 / PSS (après dialyse) : a) (0.5 / 0.5 / 1), b) (0.5 / 1 / 1) et c) (0.8 / 0.8 / 1).....	184
Annexe 4-4 : Thermogrammes DSC d'une nouvelle analyse du cocomplexes SM12 / S16 / PSS deux jours après la première.....	185
Annexe 4-5 : Diffractogramme des rayons X du SM12 / S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1) à 140°C en chauffe.	185

À la mémoire de
mon père Makilou Fassassi
ma tante Naïma Soulé Djinadou

Remerciements

J'aimerais remercier tout d'abord ma directrice de recherche, la professeure C. Géraldine Bazuin, de m'avoir accepté dans son groupe de recherche, de m'avoir confié ce projet, de m'avoir donné un support financier et de m'avoir suivie de très près tout au long du projet et dans la rédaction de ce mémoire.

Je tiens aussi à remercier tous les membres du groupe de recherche, en particulier Dr. Mohamed Benouazzane pour son apport dans la synthèse, la caractérisation des complexes et pour la formation en microscopie optique polarisée et Qian Zhang pour m'avoir fait toutes mes analyses de spectroscopie à énergie dispersée.

J'aimerais aussi remercier l'associé de recherche Dr. Yubao Zhang, membre du groupe de recherche du professeur R. E. Prud'homme, pour la formation en diffraction de rayons X et l'agente de recherche Julie Boivin pour la formation en calorimétrie différentielle à balayage, sans oublier les membres du groupe de recherche du professeur Julian X. Zhu.

Je ne voudrais pas non plus oublier la technicienne du laboratoire d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal, Madame Huguette Diné, qui a su me donner de multiples explications à propos des diverses analyses élémentaires.

Enfin, je remercie tous les membres de ma famille et tous mes amis qui m'ont supporté et encouragé durant toute cette formation.

Chapitre 1. Introduction

1.1. Introduction générale

L'intérêt du présent travail est la synthèse et la caractérisation à l'état solide de complexes supramoléculaire ayant les propriétés cristalline liquide et polymère. Ces complexes sont obtenus par échange d'ions entre polyélectrolyte sulfoné et petites molécules fonctionnalisées par un groupement ammonium. À cet effet, une série de surfactants avec une longueur de chaîne alkyle variable et un surfactomésogène avec une chaîne alkyle comme espaceur entre une fonctionnalité ammonium et un cœur mésogène sont synthétisés et leur comportement cristallin liquide est étudié. Ensuite, deux séries de complexes supramoléculaires sont étudiées : I) les homocomplexes, II) les cocomplexes. Les homocomplexes, au nombre de quatre, sont obtenus par mélange équimolaire i) de surfactant de chaîne alkyle variable (SnBr , $n = 22, 16, 10$) avec du poly(4-styrène sulfonate) de sodium (PSSNa), ii) de surfactomésogène ayant un espaceur de 12 unités méthylène (SM12Br) avec le PSSNa. Les cocomplexes, au nombre de trois, sont préparés en prenant le SM12Br et chacun des surfactants en proportion égale et en faisant des mélanges équimolaires des fonctions ammonium de $\text{SM12Br} + \text{SnBr}$ et sulfonate de PSSNa. En vue de ce travail nous donnons, dans ce premier chapitre, un aperçu des cristaux liquides et les polymères liquides cristallins. Nous exposons différentes mésophases des cristaux liquides et leurs particularités. Une partie de ce chapitre sera consacrée brièvement aux systèmes supramoléculaires et leurs applications. Finalement, les buts du projet de recherche seront détaillés.

1.2. Les cristaux liquides

Une large catégorie de molécules organiques ne présente pas une simple transition entre les états cristallin et liquide, mais plutôt une série de transitions entre ces deux états, avec la variation de la température. Ces nouvelles phases possèdent des propriétés mécaniques, optiques et structurales du liquide isotrope et du cristal solide. Pour ces raisons, ces phases sont nommées cristaux liquides (CL), liquides cristallines ou état mésomorphe [1].

Un cristal liquide est caractérisé par un ordre orientationnel dans une certaine direction et un ordre positionnel partiel ou un désordre positionnel complet [2]. Les transitions thermodynamiquement stables délimitent les frontières d'une ou de plusieurs phases intermédiaires et sont appelées mésophases ou état mésomorphe (du grec *mésos* – intermédiaire – et *morphê* – forme –) [3, 4]. Les mésophases peuvent être divisées en deux grandes catégories : mésophases thermotropes (obtenues lors de la variation de la températures du composé) et mésophases lyotropes (obtenues lors de la dissolution du composé dans un solvant, le solvant peut être un liquide simple ou un autre cristal liquide). Il existe aussi des substances qui cumulent les deux processus d'obtention des mésophases, ils sont appelés cristaux liquides amphotropes [4]. Les mésophases thermotropes, à leur tour, peuvent être énantiotropes (les mésophases sont observées aussi bien en chauffe à partir de l'état solide et en refroidissement à partir du liquide isotrope) ou monotropes (les mésophases sont détectées uniquement en sur-refroidissement à partir du liquide isotrope) [2, 5]. Les cristaux liquides lyotropes sont utilisés dans les systèmes biologiques (membranes) et cosmétologiques, tandis que les cristaux liquides thermotropes sont utilisés dans

les applications techniques. Dans cet ouvrage, nous exposons uniquement les cristaux liquides thermotropes.

La formation d'un cristal liquide dans une molécule repose essentiellement sur sa forme anisotrope et sa rigidité [4, 6, 7]. Plusieurs molécules, avec de multiples structures moléculaires, génèrent des mésophases, mais les plus étudiées et rapportées dans la littérature sont les mésogènes calamitiques (en forme de bâtonnet), discotiques (en forme de disque) et sanidiques (en forme de plaque). Ces différentes formes sont présentées à la figure 1-1 [8]. Les molécules cristallines liquides thermotropes les plus connues sont les mésogènes calamitiques. Les molécules étudiées dans notre projet sont de forme calamitique.

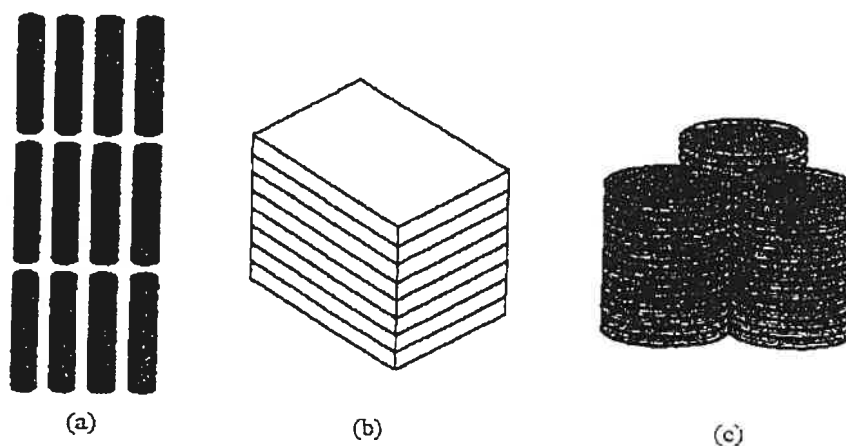


Figure 1-1 : Représentation schématique des différents types de cristaux liquides selon la forme de la molécule : (a) calamitique, (b) sanidique et (c) discotique [8].

La figure 1-2 présente la structure schématique des molécules cristallines liquides calamitiques. Les différentes parties de cette représentation sont

responsables des propriétés cristalline et liquide de la molécule. La particularité de ces mésogènes réside en la présence d'un cœur rigide central (b) qui est généralement de forme allongée (phényle, biphenyle, cyclohexane etc.) avec un rapport axial, longueur/hauteur élevé. Les groupes rigides peuvent être connectés à une chaîne alkyle directement ou par un groupement de liaison (c).

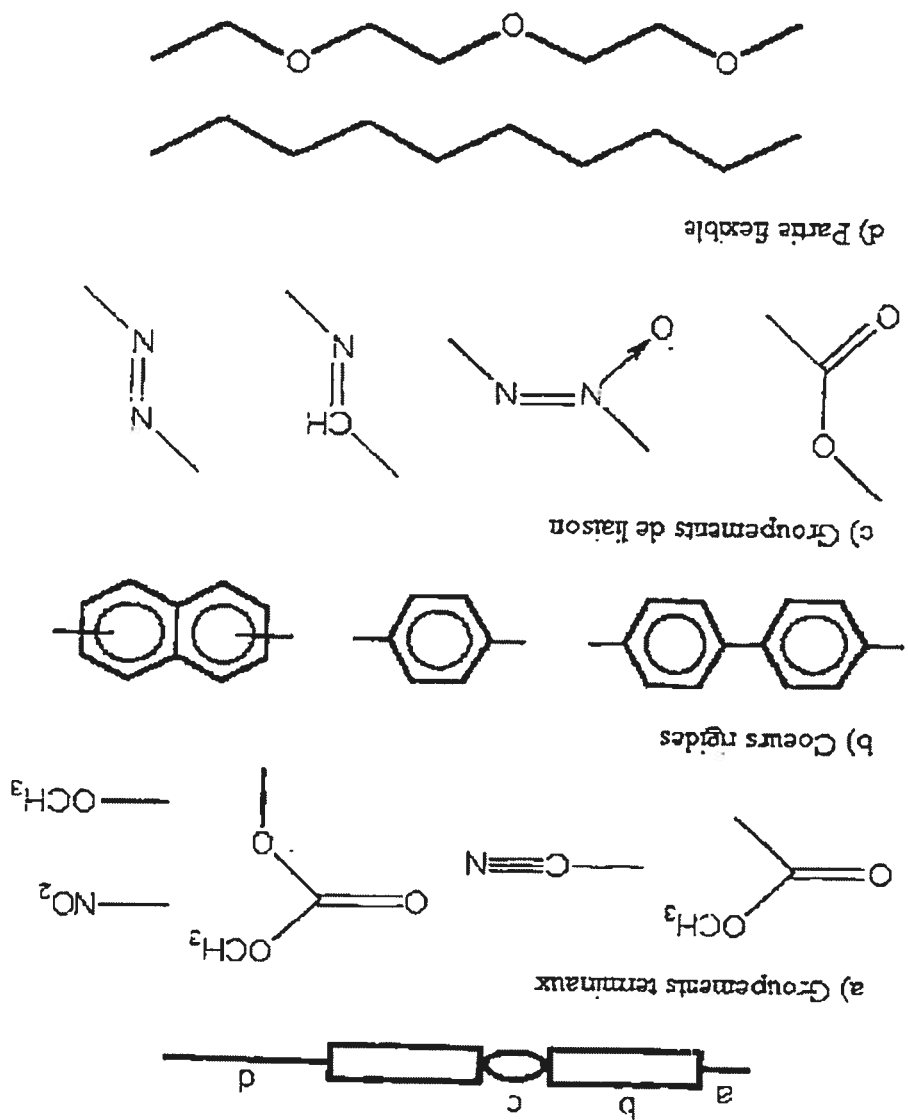


Figure 1-2 : Représentation schématique de la structure et des composants d'une molécule cristalline liquide de type calamitique [8].

Cette partie rigide est souvent appelée mésogène et est responsable de la propriété cristalline de la molécule. À chaque extrémité des cœurs rigides on retrouve une chaîne flexible (d) ou un groupement terminal (a) comme nitro (NO_2) ou méthoxy (OCH_3). Les chaînes flexibles sont la source des propriétés liquides de la molécule. Le groupement terminal est généralement un groupement polaire et permet de moduler différentes propriétés cristallines liquides de la molécule. Les mésogènes calamitiques avec la forme conventionnelle en bâtonnet forment des mésophases nématiques, smectiques, colonnaires ou cubiques. La figure 1-3 présente quelques exemples de molécules calamitiques.

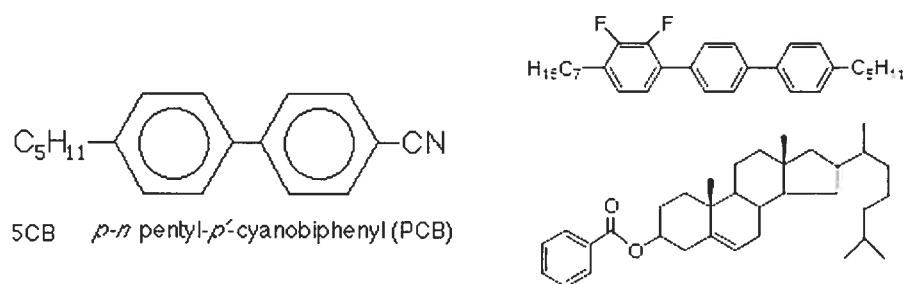


Figure 1-3 : Exemples de cristaux liquides calamitiques [2, 4(b)].

1.3. Les mésophases cristallines liquides thermotropes

Dans une phase cristalline, deux types d'ordre moléculaire sont présents : l'ordre de position en trois dimensions et l'ordre d'orientation. Ceux-ci disparaissent lors de la fonte du cristal (état isotrope). De la même manière, dans une phase cristalline liquide, les molécules sont en mouvement avec un ordre d'orientation selon une direction particulière et un ordre de position nul ou réduit (uni- ou bi-dimensionnel). Les mésophases présentes dans un cristal liquide calamitique sont réparties en deux grandes catégories : mésophases nématiques et

mésophases smectiques. Dans les mésophases nématiques, on distingue la mésophase nématique uniaxiale appelée simplement nématique et la mésophase nématique chiral appelée également mésophase cholestérique. Par contre, dans les phases smectiques, il existe plusieurs types selon l'arrangement positionnel, orientationnel et la symétrie structurale des molécules [2, 7].

1.3.1. Les mésophases nématiques

1.3.1.1. Nématique uniaxiale

L'appellation nématique vient du grec *nēmatos* qui signifie fil. La phase est appelée ainsi à cause de la texture en forme de fil observée au microscope optique sur les premières substances. C'est une mésophase formée par un composé non chiral ou par un composé racémique et est noté N. Elle est la moins ordonnée des mésophases cristallines liquides. Dans cette phase, les molécules ont une tendance à s'orienter parallèlement les unes par rapport aux autres et selon le vecteur directeur, ce qui donne une anisotropie d'orientation. La distribution spatiale des centres de masse des molécules est sans ordre de position à longue distance [2, 4, 7]. La figure 1-4 montre une représentation schématique de l'organisation moléculaire de cette phase.

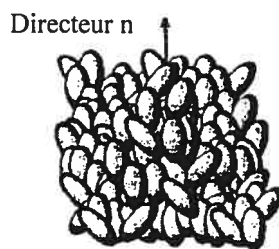


Figure 1-4 : Représentation schématique de l'organisation moléculaire dans une mésophase nématique uniaxiale [2].

1.3.1.2. Nématique chirale ou phase cholestérique

La nématique chirale noté N^* , est formée par une substance chirale ou une substance non chirale dopée par une molécule chirale. L'axe directeur forme une superstructure hélicoïdale périodique autour de l'axe z qui est perpendiculaire (figure 1-5). Le pas d'hélice P représente la distance sur laquelle le vecteur directeur fait une rotation de 360° le long de l'axe z [4].

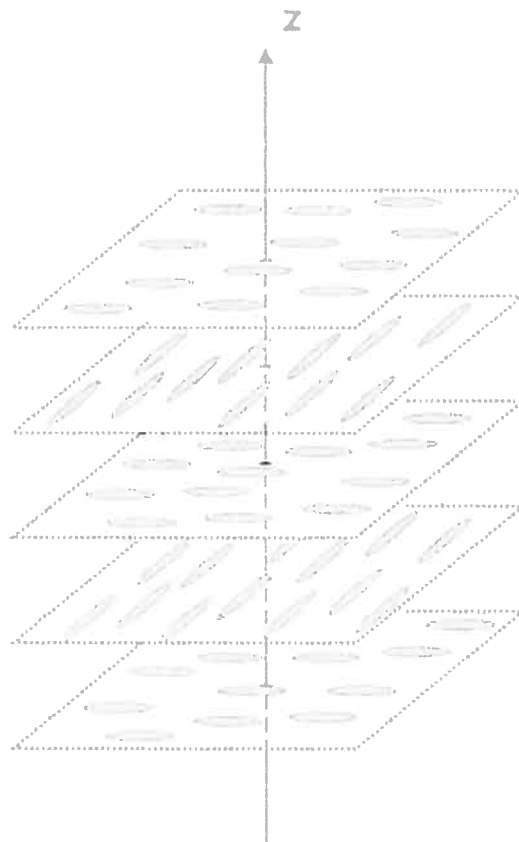


Figure 1-5 : Illustration de la structure d'une phase nématique chirale [4].

1.3.2. Les mésophases smectiques

Le nom smectique provient du mot grec *smectos* qui signifie savon. On les nomme ainsi à cause de la similitude de leurs propriétés à celles des savons. Dans cette phase, les molécules ont une organisation en couche bien définie avec des plans équidistants qui varient selon la longueur moléculaire. Le degré d'ordre dans ces couches est plus élevé que celui de la phase nématique. En plus de l'ordre d'orientation dans les nématiques, il existe aussi dans les mésophases smectiques l'ordre de position. On distingue les phases smectiques l'une de l'autre par la présence de symétrie à l'intérieur des couches et elles sont désignées par une lettre alphabétique. Ce qui rend la phase smectique fluide est la mobilité à l'intérieur et entre les couches. Les mésophases smectiques sont subdivisées en trois groupes selon l'arrangement orientationnel et positionnel des molécules dans les couches. Les plus communes de ces phases sont la smectique A (SmA), smectique C (SmC) et C chiral (SmC^{*}), smectique ou hexatique B (SmB), smectique F (SmF) et smectique I (SmI).

1.3.2.1. La mésophase smectique A

C'est la phase smectique la moins ordonnée. Les molécules dans les couches sont disposées parallèlement les unes aux autres dans les couches. Dans cette disposition, l'axe moléculaire tend à être perpendiculaire aux plans des couches contenant les centres de masse des molécules (figure 1-6). Les centres de masse moléculaire possèdent un ordre de position perpendiculaire aux plans des couches mais cet ordre est absent à l'intérieur des plans.

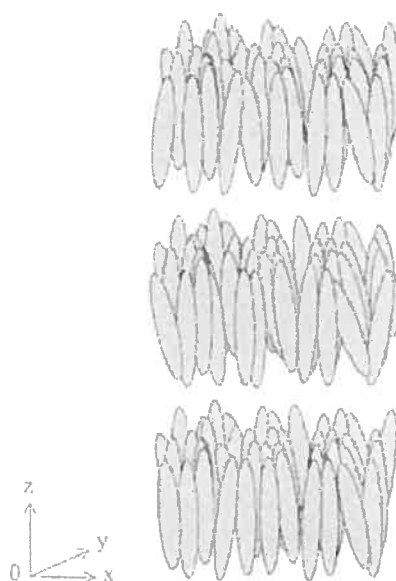


Figure 1-6 : Illustration de la structure d'une phase smectique A [4].

1.3.2.2. La mésophase smectique C

C'est une phase analogue à la phase smectique A. L'ordre orientationnel et la disposition des couches sont toujours présents, mais les molécules sont inclinées d'un certain angle par rapport au vecteur directeur perpendiculaire aux couches (figure 1-7). C'est un milieu biaxial contrairement à la smectique A uniaxial.

Les couches de cette phase peuvent présenter une torsion continue; dans ce cas, on parle de smectique C chiral. La direction d'inclinaison du vecteur directeur dans chaque couche successive change d'un certain angle relatif au précédant. Ce changement forme une structure hélicoïdale avec un pas d'hélice constant comme représenté à la figure 1-8.



Figure 1-7 : Illustration de la structure d'une phase smectique C [4].

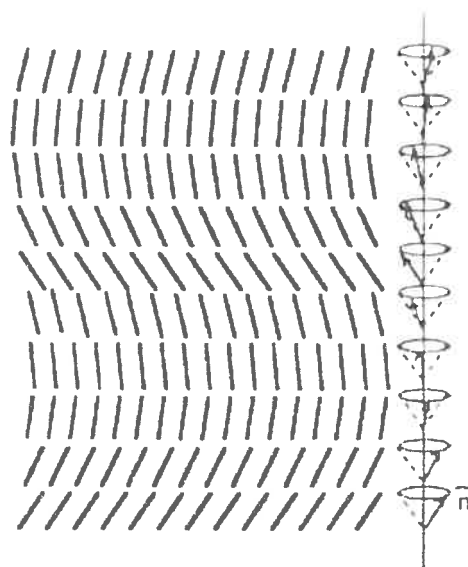


Figure 1-8 : Illustration de la structure d'une phase smectique C chiral [4].

1.3.2.3. Les mésophases hexatiques smectiques : SmB, SmF, SmI

Dans la phase hexatique smectique B (SmB), les molécules sont arrangées dans des couches et leurs axes moléculaires sont orthogonaux aux plans des couches. Localement, les molécules sont essentiellement disposées en hexagones (figure 1-9) avec un mouvement rapide le long de leurs axes. Les molécules possèdent une courte période d'ordre positionnel s'étendant sur une distance de 50 à 70 nm [7, 10-12]. La matrice hexagonale a aussi un ordre d'orientation dans les plans et entre les plans des couches formées par les molécules. Cet ordre s'étend à l'infini en trois dimensions. Il est alors considéré comme un ordre orientationnel de liaison [2, 7].

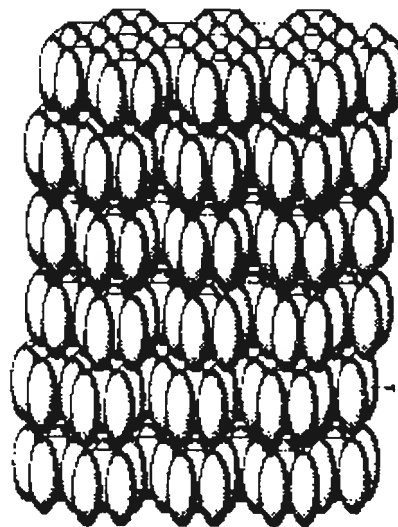


Figure 1-9 : Structure de la phase hexatique smectique B [7].

La phase smectique F (SmF) et smectique I (SmI) sont les analogues inclinés de la phase smectique B (SmB). Comme montré à la figure 1-10, dans la phase smectique F, la direction d'inclinaison du directeur est perpendiculaire au côté de l'hexagone. Lorsque la direction d'inclinaison du directeur traverse les sommets de l'hexagone, la phase smectique I (SmI) est obtenue (figure 1-11). Les phases SmF et SmI sont toutes deux biaxiales. Lorsqu'un composé présente les deux phases, la SmI apparaît toujours à une température plus élevée que la SmF.

Il existe d'autres phases smectiques mais qui sont cristallines. Dans ces phases, on observe un ordre trois dimensionnel. Les plus communes sont le B cristal et le E cristal. Les molécules du B cristal sont disposées de la même manière que dans la phase SmB avec un ordre positionnel moléculaire à longue distance et un empilement tri-dimensionnel des couches en corrélation l'une avec l'autre. On rencontre aussi les J et G cristaux, qui sont des analogues inclinés du B cristal, les H et K cristaux, qui sont des analogues inclinés du E cristal.

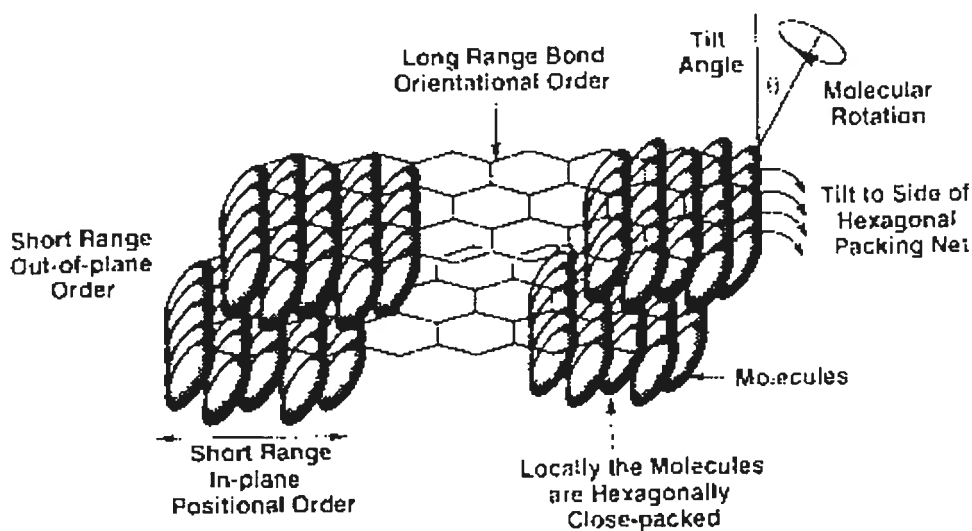


Figure 1-10 : Structure de la phase hexatique smectique F [7].

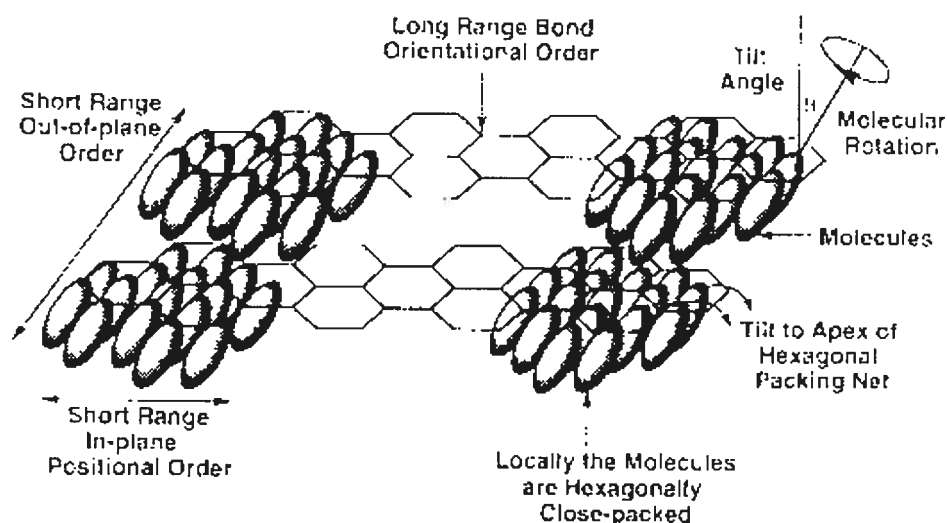


Figure 1-11 : Structure de la phase hexatique smectique I [7].

1.4. Les polymères cristaux liquides

Les polymères cristaux liquides (PCL) représentent une classe très intéressante et utile des mésogènes thermotropes qui allient les caractéristiques des cristaux liquides et des polymères. Les caractéristiques cristallines liquides sont apportées par les groupements mésogènes et les caractéristiques des polymères par le squelette polymère. Les PCL sont classés en deux groupes majeurs selon l'arrangement architectural des groupements mésogènes. Il s'agit :

- des polymères cristaux liquides à chaîne principale et
- des polymères cristaux liquides à chaînes latérales (ou sous forme de peigne).

Une description complète de ces PCL peut-être trouvée dans plusieurs livres [6, 13-18] et revues [19-23]. Il existe aussi d'autres types de PCL: les

polymères cristaux liquides combinés, qui renferment à la fois de polymères cristaux liquides à chaîne principale et à chaînes latérales [24], et les polymères cristaux liquides dispersés [25, 26].

1.4.1. Les PCL à chaîne principale

Comme montré à la figure 1-12, dans les PCL à chaîne principale, les mésogènes font partie intégrale de la chaîne principale avec une flexibilité variable. Les mésogènes fournissent aux chaînes l'opportunité de s'arranger entre elles suivant un ordre mésomorphe semblable aux cristaux liquides de petites molécules (figure 1-13). Ils possèdent une excellente résistance thermique et chimique, un module élevé et un faible coefficient d'expansion linéaire [27]. Ils possèdent souvent des mésophases nématiques et smectiques [28]. De nombreux polymères cristaux liquides thermotropes à chaîne principale sont commercialisés comme les fibres à haute performance, les matériaux électroniques, les matériaux pour la préparation des composites et des revêtements etc. [29].

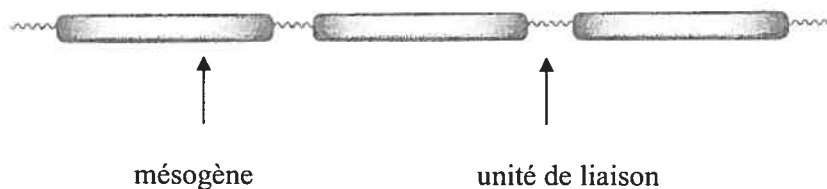


Figure 1-12 : Représentation schématique de la structure un polymère cristallin à chaîne principale [6].

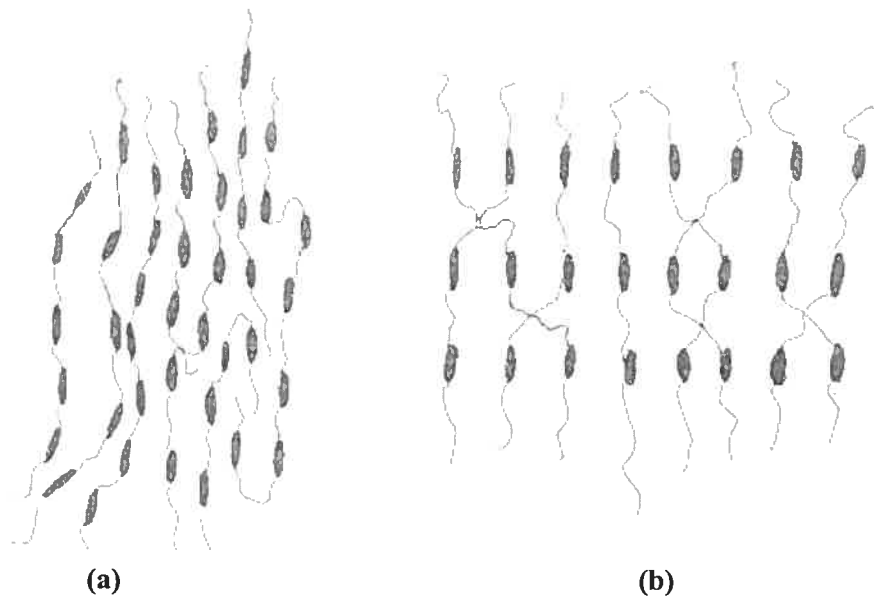


Figure 1-13 : Polymère cristal liquide à chaîne principale en phase (a) nématique et (b) smectique [4 (a)].

1.4.2. Les PCL à chaînes latérales

La base de l'architecture des polymères cristaux liquides à chaînes latérales est l'attachement des mésogènes au squelette macromoléculaire (chaîne de polymère) sous forme d'unités pendantes ou chaînes latérales. Les chaînes latérales peuvent être attachées directement ou par un espaceur flexible au squelette polymère (figure 1-14).

Dans la plupart des cas, l'attachement direct produit des polymères amorphes avec une transition vitreuse (T_g) élevée. L'anisotropie de la structure est perdue à cause des contraintes imposées par la conformation aléatoire du squelette macromoléculaire. Lorsque l'orientation des mésogènes est suffisamment forte pour surmonter les barrières associées à l'arrangement aléatoire du squelette, le polymère présente alors des propriétés cristallines liquides.

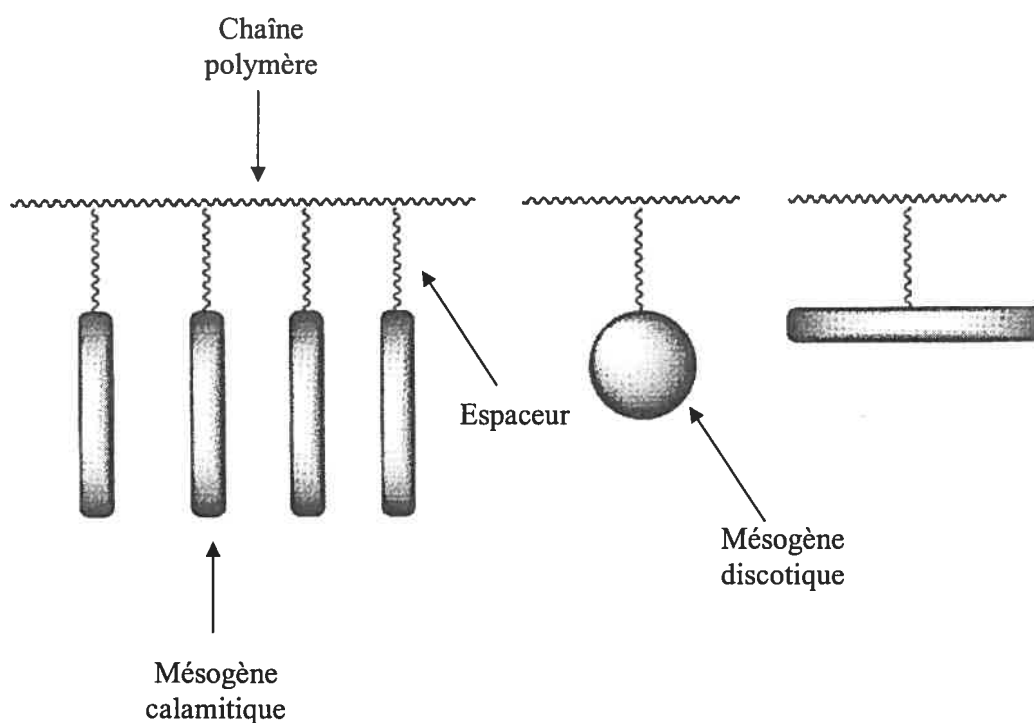


Figure 1-14 : Représentation structurale des mésogènes dans un polymère cristallin liquide à chaînes latérales [6].

L'influence du squelette polymère peut être réduite par découplage des mouvements de la chaîne polymère de ceux des mésogènes latéraux. Ceci peut être obtenu par l'introduction d'espaceurs flexibles entre la chaîne polymère et le mésogène. Un véritable polymère cristallin liquide contient trois composantes : la chaîne polymère, l'espaceur et le mésogène lui-même. Les chaînes polymères les plus utilisées pour la synthèse des PCL à chaînes latérales sont : le polyacrylate, polyméthacrylate et le polysiloxane. Le polystyrène, polyéther, polyitaconate et polyphosphazène sont aussi étudiés [30]. Les chaînes polymères peuvent avoir différents degrés de flexibilité et peuvent affecter la stabilité de la mésophase et les températures de différentes transitions présentes.

Les espaceurs types sont constitués de groupes méthylène dont le nombre varie généralement entre 3 et 12 [4 (a)], d'oxyéthylène et de siloxane [6]. La longueur de l'espaceur joue un rôle important sur les températures de transitions de phase et la nature de la phase. Habituellement, la température de transition vitreuse diminue si la longueur de l'espaceur augmente. Les espaceurs courts favorisent la formation d'une phase nématique tandis que les espaceurs longs donnent un ordre smectique avec une certaine séparation entre chaîne polymère et mésogène latéral. Les mésogènes dans les PCL à chaînes latérales possèdent des structures moléculaires compatibles avec la formation de mésophase comme dans les systèmes de masse molaire faible [3].

Les PCL offrent plusieurs applications intéressantes en optique non linéaire, en particulier dans la fabrication de guides d'onde et de modulateurs électro-optiques [8], et le stockage de l'information [31-33].

1.4.3. Les PCL dispersés

Les polymères cristaux liquides dispersés représentent une classe de matériaux destinés à plusieurs applications telle que les écrans de projection, sont sujet de recherche dans l'industrie des vitres. Les polymères cristaux liquides dispersés sont constitués de gouttelettes de cristaux liquides (de quelques microns de diamètre) dispersées dans une matrice de polymère amorphe. Ces systèmes sont aussi appelés des "composites à billes" et sont dits "à porosité fermée" à cause de la teneur majoritaire en polymère (environ 80%). Les gouttelettes sont responsables des propriétés uniques du matériel qui est de passer d'un état opaque à un état transparent sous l'effet d'un champ électrique [4(a)]. Avec un

changement de l'orientation des molécules cristallines liquides dans le champ électrique, il est possible de varier l'intensité de la lumière transmise.

1.5. Les polymères cristaux liquides supramoléculaires

Les polymères cristaux liquides classiques sont obtenus par liaisons covalentes ou par mélange de petites molécules cristaux liquides de faible masse molaire avec des polymères. Il y a une quinzaine d'années, une nouvelle classe de PCL a vu le jour; ces PCL sont obtenus par liaisons non-covalentes fortes ou par la chimie supramoléculaire (ou auto-assemblage). Aujourd'hui, plusieurs revues associées à cette chimie sont disponibles [34-39]. Cette chimie regroupe aussi bien les propriétés chimiques, physiques et biologiques des espèces impliquées, et a connu un essor considérable. Les liaisons non-covalentes utilisées dans cette catégorie de la chimie sont : liaisons hydrogène, interactions électrostatiques (ion-ion, ion dipôle, transfert de charge), liaisons de coordination, forces de van der Waals, etc.

L'usage de liaisons non-covalentes représente une méthode très intéressante pour la conception des polymères cristaux liquides à chaîne principale et à chaînes latérales [34-62] (figure 1-15). Les systèmes obtenus par interactions non-covalentes offrent plusieurs avantages à cause de la disponibilité commerciale des polymères fonctionnels et la facilité de synthèse des molécules de faible masse molaire. De plus, ces interactions permettent de varier facilement les proportions de petites molécules relatives au nombre de groupements fonctionnels complémentaires sur le polymère et aussi de lier plusieurs molécules à une même chaîne polymère.

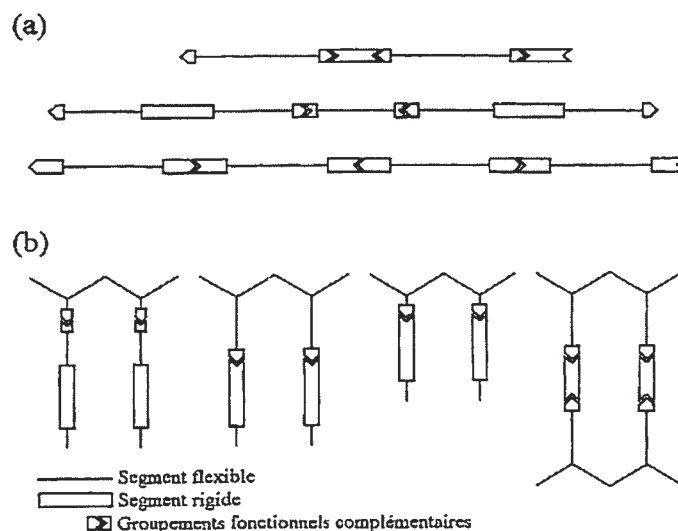


Figure 1-15 : Représentation schématique de polymères cristaux liquides supramoléculaires (a) à chaîne principale et (b) à chaînes latérales, obtenus par liaisons non-covalentes [36].

1.5.1. Polymères cristaux liquides par liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène intermoléculaires sélectives utilisées dans la formation des PCL sont généralement obtenues entre entités donneur-accepteur de liaisons hydrogène. Plusieurs groupes de recherche utilisent ces liaisons hydrogène pour générer des PCL à chaîne principale.

Les premiers à utiliser ces liaisons pour former un polymère cristal liquide à chaîne principale est Lehn et son groupe [34, 35]. Ils ont rapporté un système auto-assemblé par une triple liaison hydrogène entre l'uracyle et le 2,6-diacylaminopyridine. La figure 1-16 présente la superstructure obtenue, qui génère une triple hélice et possède des mésophases cristallines liquides sur un large intervalle de température (de la température ambiante à 200°C) alors que les composants purs possèdent un comportement thermique complexe.

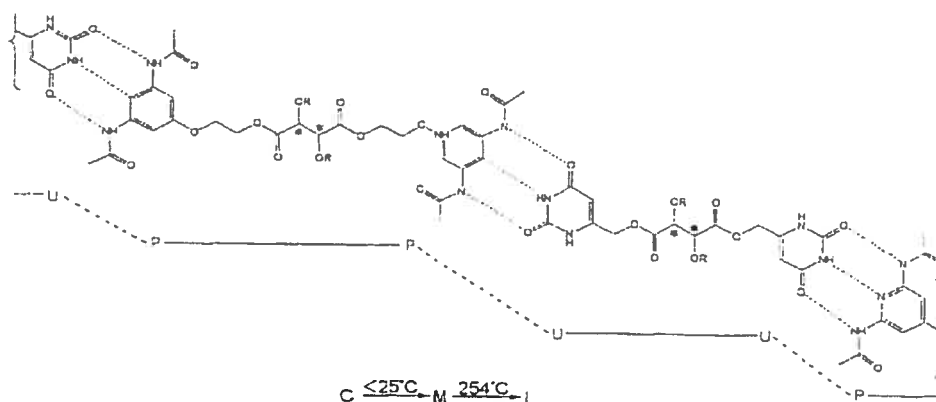
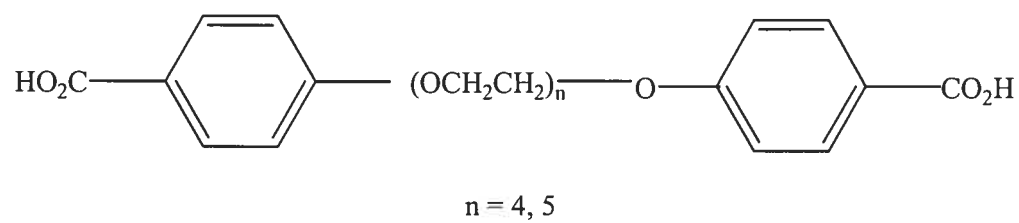


Figure 1-16 : Représentation schématique de la superstructure obtenue par liaisons hydrogène : système étudié par Lehn et coll. (C = cristal, M = mésophase, I = isotrope) [3, 8].

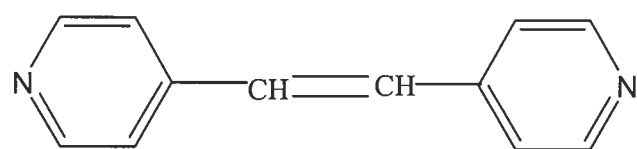
Griffin et coll. [46] ont utilisé des molécules de masse molaire faible avec une bifonctionnalité pour former un PLC à chaîne principale (figure 1-17). Les molécules de faible masse molaire prise séparément ne sont pas cristallines liquides tandis que les complexes obtenus ont des mésophases nématique et smectique A.

Kato et coll. [47-51] ont été les premiers à étudier les PCL à chaînes latérales, formés par liaisons hydrogène. Ils ont utilisé comme entités donneur-accepteur de liaisons hydrogène un polymère avec une chaîne pendante d'acide benzoïque et des dérivés de stilbazole. Le lieu de complexation est généralement loin de la chaîne principale. Par exemple, le premier cas étudié (figure 1-18) génère la même mésophase (phase nématique) que les composantes du PCL [47].

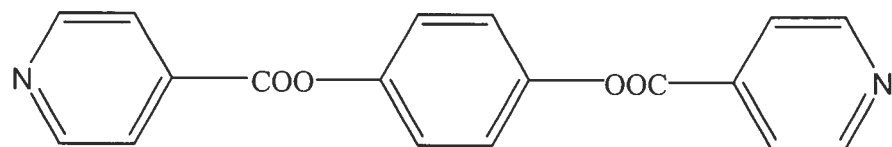
1)



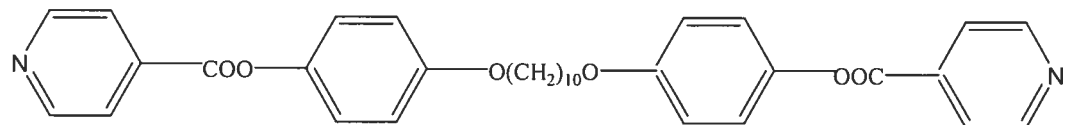
2)



3)



4)



5)

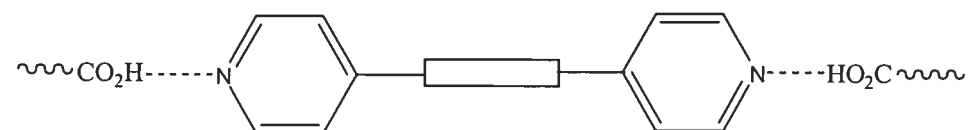


Figure 1-17 : Molécules bifonctionnelles (1 à 4) et PCL à chaîne principale (5)

étudié par Griffin et coll. [46].

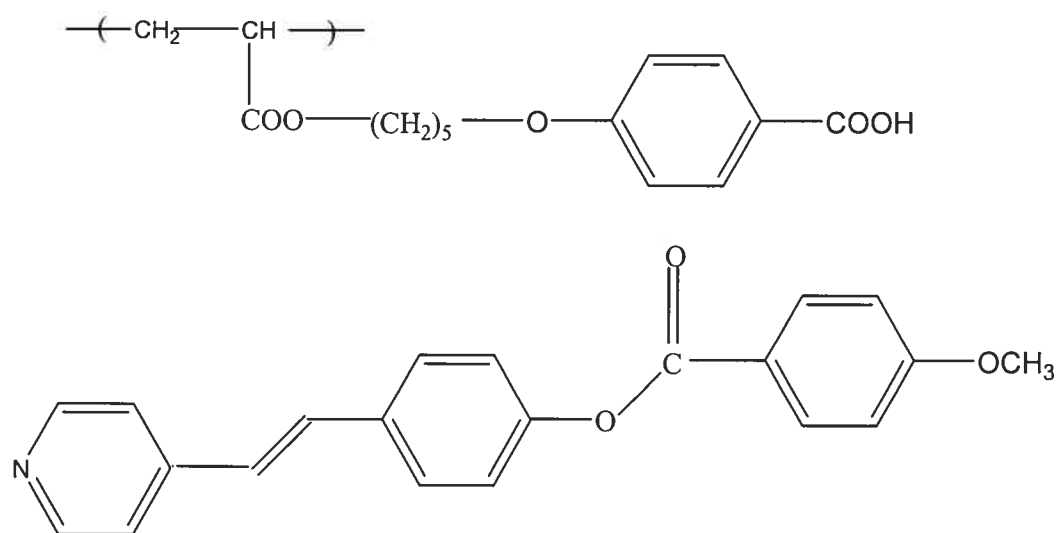


Figure 1-18 : Composantes moléculaires utilisées dans le système étudié par Kato et Fréchet [47].

Bazuin et Brodin [53] ont étudié un complexe semblable (avec le lieu de complexation loin de la chaîne polymère), où la liaison par pont hydrogène a lieu en présence d'un groupement ionique. Ils ont utilisé un surfactant avec un groupe phénol et un polyamphiphile ayant un groupement pyridyl pyridinium. Le complexe phénol/pyridyl fond dans une phase cristalline liquide (smectique A) à température relativement élevée avant de devenir isotrope.

Bazuin et Brandys [54, 55] ont préparé des mélanges en diverses proportions de petites molécules mésogènes (comportant un cœur rigide et un espaceur flexible fonctionnalisé par un groupement acide carboxylique) avec le poly(4-vinyl pyridine) (figure 1-19). Il est à noter que le terme surfactomésogène est maintenant utilisé pour ce type de mésogène fonctionnalisé parce qu'ayant une longue chaîne alkyle avec une tête ionique ou ionisable (surfactant) et un cœur

rigide (mésogène thermotrope) [63]. Dans cette étude, le lieu de complexation est proche de la chaîne polymère. Les complexes obtenus, caractérisés par des liaisons hydrogène entre les composantes jusqu'à un maximum d'environ 20% d'unité de pyridine, ne présentent pas de propriétés cristallines liquides (une seule transition, de la phase cristalline à l'isotrope, est observée) bien que la petite molécule seule forme une mésophase smectique A (monotrope).

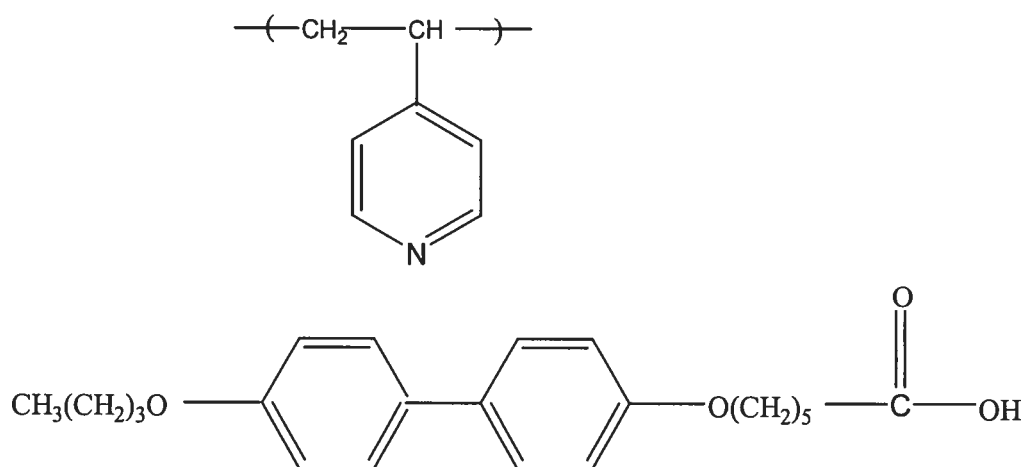


Figure 1-19 : Composantes moléculaires du polymère cristal liquide à chaînes latérales, obtenu à l'aide de liaisons hydrogène, étudié par Bazuin et Brandys [54].

Kawakami et Kato [50] ont étudié le cas de poly(acide acrylique) avec des surfactomésogènes fonctionnalisés par un groupement imidazole (figure 1-20). Le complexe obtenu par formation de liaisons hydrogène (proche de la chaîne polymère) présente une mésophase smectique A.

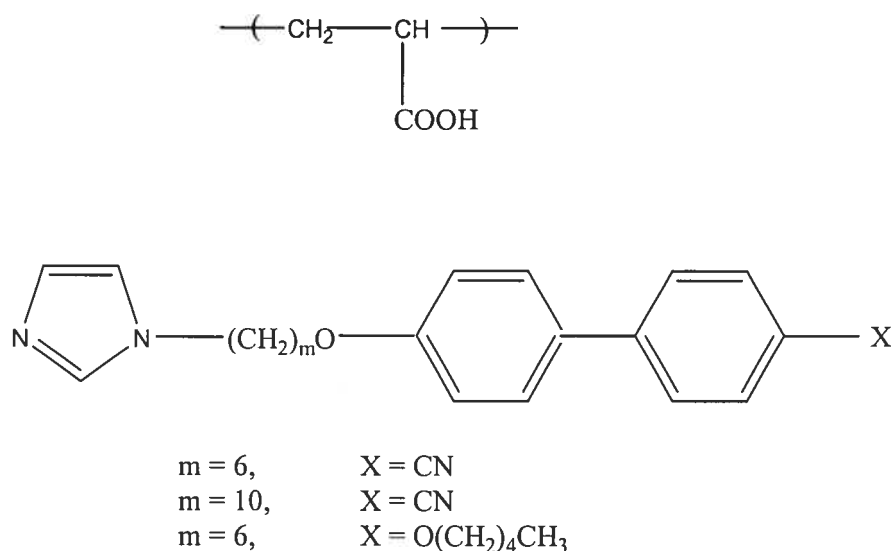


Figure 1-20 : Composantes moléculaires utilisées dans le système étudié par Kawakami et Kato [50].

Malik et coll. [56] ont obtenu aussi des PCL avec les liaisons hydrogène situées proche du squelette polymère. Dans cette étude, le polymère utilisé possède un groupe alcool et les petites molécules un groupement pyridine. Les deux composantes ne possèdent pas de mésophase tandis que le complexe résultant possède des propriétés cristallines liquides.

1.5.2. Polymères cristaux liquides par interactions ioniques

Une autre famille de polymères cristaux liquides à chaînes latérales est basée sur des interactions ioniques. Le premier exemple connu est le complexe formé par Ujiie et Iimura [57, 58]. Ils ont obtenu un PCL à chaînes latérales par échange d'ions entre le poly(vinylsulfonate) de sodium et un surfactomésogène fonctionnalisé par un groupement ammonium neutralisé par l'ion iodure (figure 1-

21). Ils ont montré que le surfactomésogène et son complexe avec le poly(vinylsulfonate) présente tous deux une mésophase smectique A énantiotrope en bicouche partielle. La mésophase du complexe ionique est plus stable (50-235°C) que le surfactomésogène seul (40-170°C).

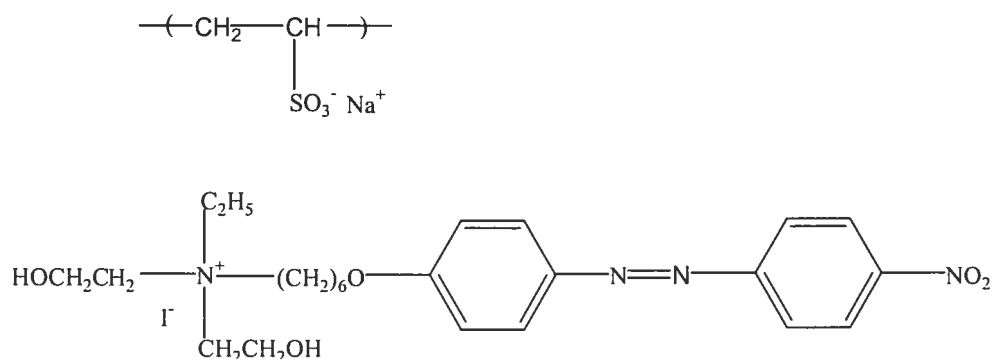


Figure 1-21 : Composantes moléculaires du polymère cristal liquide à chaînes latérales, obtenu à l'aide de liaisons ioniques, étudié par Ujiie et Iimura [57].

Un système semblable au précédent est étudié par Bazuin et Tork [59, 60]. Dans leur cas, ils utilisent comme chaîne polymère du poly(vinylsulfonate) de sodium et du poly(4-styrène sulfonate) de sodium et un surfactomésogène fonctionnalisé par un groupe ammonium avec un espaceur de 10 et 12 unités méthylène (figure 1-22). Les surfactomésogènes présentent de multiples transitions thermiques sans aucune évidence de mésophases. Le mélange équimolaire d'un des polymères et d'un des surfactomésogènes conduit à un complexe équimolaire obtenu par échange d'ions. Les complexes possèdent une phase smectique A en monocouche sur un intervalle large de température. Cette transition smectique - isotrope est observée à haute température et semble étroite pour des polymères de faible polymolécularité.

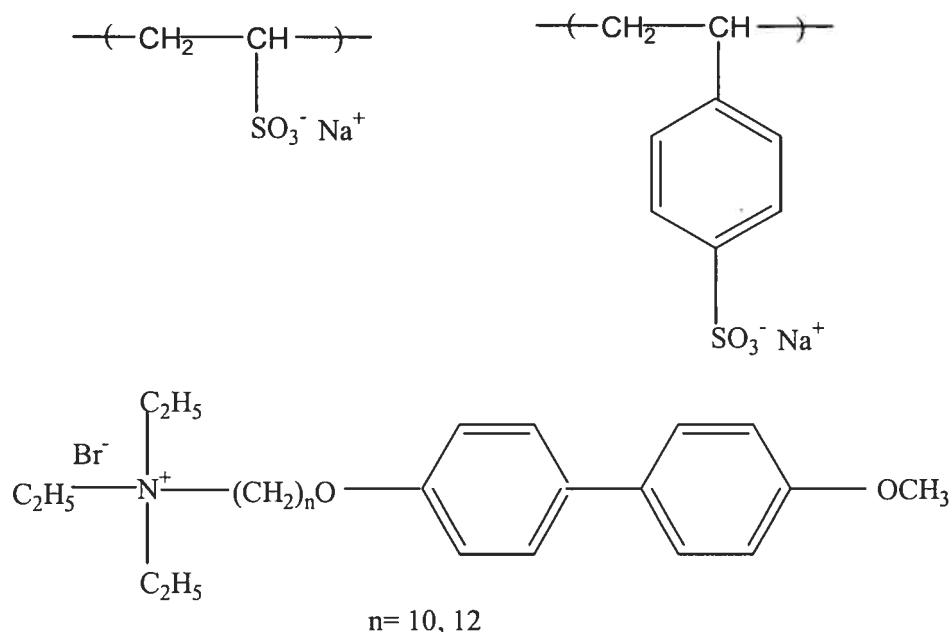


Figure 1-22 : Structures moléculaires des composantes des complexes ioniques étudiés par Bazuin et Tork [59, 60].

Bazuin et Tork [61] ont aussi complexé une série de surfactomésogènes possédant une fonction amine tertiaire avec des espaceurs variables et du poly(acide acrylique) (figure 1-23). Les surfactomésogènes présentent généralement une transition d'une phase ordonnée (E cristal) à l'isotrope. Le mélange des deux génère un complexe ionique obtenu par transfert de proton du groupe acide carboxylique du polymère au groupe amine tertiaire du mésogène. Ce complexe possède des propriétés cristallines liquides (mésophase smectique A bicouche partielle). Ils ont montré que les températures de transition smectique – isotrope augmentent considérablement avec l'augmentation de l'espaceur du mésogène. Leurs travaux ont démontré que le transfert de proton dans ce système atteint son maximum à environ 50% des acides.

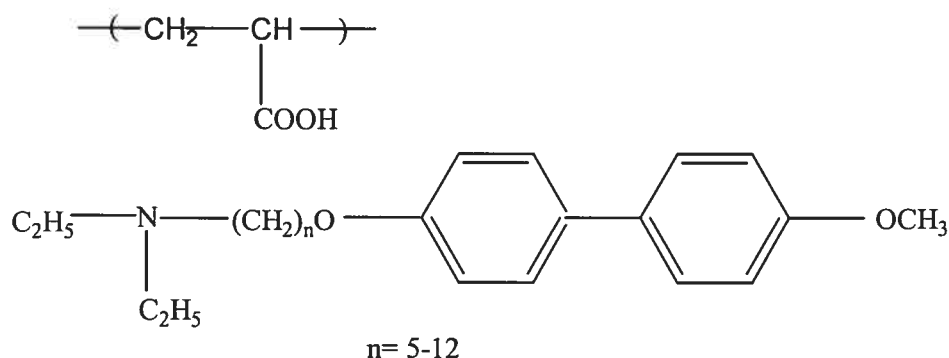


Figure 1-23 : Composants moléculaires utilisés dans le système étudié par Tork et Bazuin [61].

Des complexes similaires ont été étudiés par Tal'roze et coll. [62]. Leur système, basé aussi sur le transfert de proton, utilise deux différentes petites molécules fonctionnalisées par une diamine et du poly(acide acrylique) ou du poly(acide méthacrylique). Ces complexes présentent également des propriétés cristallines liquides avec une morphologie en bicouche partielle.

Finalement, Tibirma et Bazuin [63] ont étudié des complexes ioniques obtenus par échange d'ions et en proportion équimolaire entre surfactomésogène ammonium possédant un groupe azo avec une variété de polyélectrolytes de charge opposée. Ils ont montré que la complexation des composantes génère une mésophase smectique A en monocouche contrairement au surfactomésogène seul qui présente une transition cristalline à isotrope. Ils ont aussi montré que les températures d'isotropisation varient entre 130 et 190°C et sont plus élevées que celle du surfactomésogène, mais dépendent de la nature du polyélectrolyte et de sa masse molaire. Les complexes présentent une transition vitreuse prédominante près de la température ambiante. Contrairement aux températures d'isotropisation,

la transition vitreuse est indépendante de la masse molaire, et varie très peu avec le type de polyélectrolyte.

1.5.3. Complexes polyélectrolyte-surfactant

Pendant les dernières décennies, le concept de l'auto-assemblage possède un intérêt considérable en science des polymères. Le processus d'assemblage basé sur les interactions électrostatiques (liaisons hydrogène, transfert de charge) conduit à la formation spontanée de structures ordonnées en solution ou à l'état solide [64-74]. Les complexes de polyélectrolytes avec des surfactants de charges opposées peuvent être considérés comme une variante des polymères cristallines liquides à chaînes latérales formés à partir d'interactions ioniques [36]. Les surfactants sont des molécules constituées de chaîne alkyle avec à l'une de ces extrémités un groupement ionique. Ils possèdent souvent des propriétés cristallines liquides thermotropes (en masse) ou lyotrope (en solution). Leur association avec les polyélectrolytes de charge opposée conduit à la formation de polymères mésomorphes. Les propriétés que possèdent ces systèmes attirent un certain intérêt. En fonction de la proportion des composantes, des complexes stoechiométriques ou non stoechiométriques sont formés. Tandis que les derniers sont solubles dans l'eau, les premiers y sont insolubles et forment à l'état solide des structures lamellaires (comme des polymères à chaînes latérales) avec une alternance de couches de chaînes polymères et de couches de surfactants. Dans ces complexes, la longue période des lamelles est gouvernée par la structure chimique et la longueur de la chaîne alkyle du surfactant. Les complexes stoechiométriques, insolubles dans l'eau, peuvent être solubilisés dans des

solvants organiques de polarité faible ($\epsilon = 2-10$) avec une association forte des paires d'ions dans les complexes. Par contre, lorsque des solvants organiques de polarité élevée ($\epsilon = 10-20$) sont utilisés, on observe une dissociation partielle des paires d'ions [64, 65]. Les propriétés amphiphiles des complexes stoechiométriques de polyélectrolyte-surfactant font d'eux des matériaux prometteurs pour les composites moléculaires, les membranes de séparation et des compatibilisateurs [65].

Ponomarenko et coll. [64, 65] ont étudié les propriétés à l'état solide de complexes stoechiométriques formés à partir de poly(α , L-glutamate) de sodium et de bromure de alkyltriméthylammonium. Ils ont démontré que les complexes formés adoptent des structures lamellaires sur un intervalle de température de 20 à 150°C. Ces structures lamellaires sont constituées d'une alternance de couche de chaînes de polyglutamate et de bicouche partielle de surfactant avec un alignement perpendiculaire des chaînes alkyles de surfactant à la surface des lamelles.

Antonietti et coll. ont proposé une autre série de système polyélectrolyte-surfactant. Par exemple, le système de poly(styrène sulfonate) de sodium avec une série de dérivés de n-alkyltriméthylammonium ($n = 12, 14, 16$ et 18) [67] et celui de poly(acide acrylique) (déprotonné par du NaOH) et de chlorure de dodécyltriméthylammonium [68]. Dans ces complexes, la zone ionique est située respectivement très proche et peu éloignée de la chaîne polymère. Pour le premier système, ils ont démontré par diffraction de rayons X que les complexes forment une structure lamellaire et des mésophases stables qui varient avec la chaîne alkyle du surfactant. Dans des solvants organiques polaires, les complexes (insolubles dans l'eau) possèdent des propriétés de polyélectrolyte. Les films

qu'ils forment sont flexibles et transparents, avec des propriétés mécaniques stables jusqu'à leur décomposition. Par contre, le système de poly(acide acrylique) et de dodecyltriméthylammonium conduit à un matériau fortement déformable et élastique avec une structure cristalline liquide ordonnée. Des films non étendus de ce complexe donnent un domaine de double réfraction sur une échelle de quelques micromètres alors que ceux étendus (matériau dur) donnent un domaine de double réfraction sur une échelle de millimètres. Ces observations sont indépendantes de la température.

Tsiourvas et coll. [69] ont étudié une série de complexes de *n*-alkylammomium (12, 14, 16, 18) et *n*-dialkylammonium ($n = 12, 18$) avec du poly(acide acrylique). Les complexes avec les dérivées dodécyl, didodécyl et tétradécyl présentent une phase smectique A de la température ambiante à la température de décomposition, tandis que les complexes avec les dérivées hexadécyl, octadécyl et dioctadécyl ont une phase smectique A à température élevée et une phase ordonnée smectique B ou E à faible température.

Chen et coll. [70] ont rapporté le cas de poly(éthylène imine) (PEI) branché avec l'acide dodécylbenzène sulfonique (DBSA). Pour ce complexe, obtenu par transfert de proton, ils ont montré que la complexation conduit à l'augmentation de la stabilité et de la transition vitreuse T_g du PEI. Ils ont montré que les complexes forment des mésophases et une morphologie lamellaire pour tout l'intervalle de composition étudiée (rapport molaire DBSA/EI : 0.4 à 1.0).

Zhou et coll. [71] ont étudié aussi le poly(éthylène imine) (PEI) avec un surfactant avec un groupement carboxylate. Ils ont trouvé que le complexe stoechiométrique formé possède une structure cristalline liquide thermotrope (smectique A). La formation de cette structure est due aux interactions ioniques

fortes. Kharas et coll. [72] ont aussi étudié des complexes faits avec du PEI en utilisant le lauryle sulfate de sodium comme surfactant. Ils ont trouvé que ce complexe possède une phase lamellaire cristalline suivi d'une cristalline liquide smectique C en bicouche. La phase cristalline liquide est stable jusqu'à la dégradation contrairement à la plus faible stabilité des complexes faits de surfactants carboxylate. La phase cristalline (de type F ou I) obtenue à basse température est liée à la cristallisation des bouts de chaînes latérales.

Finalement, Vuillaume et Bazuin [73] ont complexé du polyamphiphile ayant une extrémité pyridinium avec du n-alkyle sulfonate de longueur de chaîne variable (4, 8 et 16 carbones). Les analyses thermiques et structurales ont montré que les complexes avec les surfactants de longueur de chaîne plus courtes forment une morphologie lamellaire désordonnée avec une faible distance de corrélation. Par contre, le complexe avec le surfactant de longueur plus importante possède une phase cristalline liquide thermotrope de type smectique A, en plus de transitions entre des phases cristallines partielles, et une phase isotrope.

1.5.4. Cocomplexes à chaînes latérales

Un parcours de la littérature révèle que très peu de cocomplexes ont été étudiés jusqu'à présent. Seuls des cocomplexes, faisant intervenir un polymère ou copolymère bloc et un ou plusieurs petites molécules avec des groupements pouvant former des interactions hydrogène, sont étudiés [74-80]. La plupart de ces cocomplexes ne sont pas équimolaires.

Dans cette catégorie, Ruokolainen et coll. [74-75] ont étudié un groupe de cocomplexe en utilisant au départ un copolymère dibloc (dont un des blocs est

constitué de groupe pyridine) et une petite molécule avec un groupe phénol. Le mélange des composants donne un complexe copolymère ayant une mésophase lamellaire ou cylindrique stable sur un grand intervalle de température (jusqu'à 200°C).

Osuji et coll. [76-78] ont étudié des cocomplexes en mélangeant du poly[styrène-co-poly-(acide méthacrylique)] avec un mésogène ayant un groupement imidazole. Les complexes formés présentent des mésophases stables avec une microséparation de phase à haute température. Kato et coll. [79] ont étudié le cas de poly(4-vinylpyridine-co-styrène) mélangé avec deux mésogènes différents ayant une tête acide carboxylique. Les cocomplexes obtenus sont stables sur un large intervalle de température avec formation de mésophase smectique.

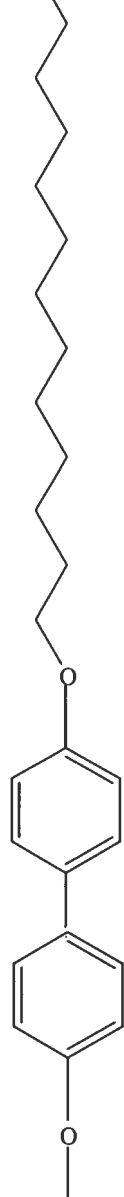
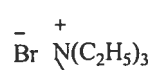
Des cocomplexes à chaînes latérales obtenus à partir d'un mélange de deux petites molécules complexées à un polymère sont rares. Kato et coll. [80] ont aussi réalisé une telle étude avec un complexe formé à partir de polymère avec un groupe acide carboxylique et deux mésogènes différents (des dérivées du stilbazole). Par simple mélange des composants, un copolymère statistique est formé par le biais des ponts hydrogène. La transition d'isotropisation et la fusion des cocomplexes apparaissent à une température plus élevée que celle des homocomplexes correspondants. Ils ont attribué cette augmentation aux interactions électron donneur-accepteur du groupement terminal des mésogènes impliqués. De plus, la coopération synergique des liaisons hydrogène et des interactions donneur-accepteur conduit à la stabilisation des mésophases des cocomplexes.

1.6. Projet de recherche

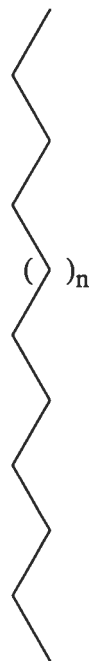
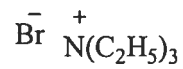
Comme mentionné dans la section précédente, peu de cocomplexes à chaînes latérales, impliquant deux petites molécules différentes et un polymère en utilisant la chimie supramoléculaire, sont étudiés jusqu'à date. Ceux étudiés sont formés par interactions hydrogène comme décrit dans la section 1.5.4. [80]. Pourtant, l'un des avantages de l'utilisation de la chimie supramoléculaire est d'obtenir aisément des composés par mélange simple de plusieurs molécules. Notre groupe a étudié surtout des complexes ioniques, impliquant une seule molécule, dont les sites de complexation sont proches de la chaîne polymère. Connaissant les bases de cette complexation, nous avons choisi d'étudier des cocomplexes ioniques à chaînes latérales obtenus à partir de deux petites molécules différentes avec un polymère sulfoné.

Le polymère sulfoné utilisé est le poly(4-styrène sulfonate) de sodium (PSSNa) (figure 1-24). Il est utilisé parce qu'il engendre une complexation forte et essentiellement équimolaire d'après les études faites précédemment [54, 59-61], ce qui permet d'éviter des complications associées à une complexation partielle. De plus, le PSSNa est commercialement disponible.

Les petites molécules impliquées sont constituées de surfactomésogène et de surfactants de longueurs de chaînes différentes (22, 16 et 10 carbones), tous fonctionnalisés par un ammonium quaternaire (figure 1-24). Le surfactomésogène est composé d'un cœur rigide simple, le méthoxybiphényle, un espaceur alkyl, comportant 12 groupements méthylène et une fonctionnalité triéthylammonium bromure (SM12Br). Ce surfactomésogène est choisi pour l'étude parce qu'ayant été étudié dans notre groupe par Tork [60(b)]. Par la même occasion, nous

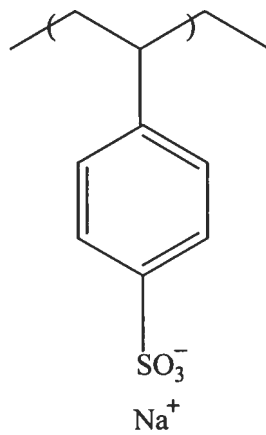


A)



B)

n = 13, 7, 1



C)

Figure 1-24 : Structure moléculaire : A) du surfactomésogène, B) des surfactants
et C) du polyélectrolyte.

voulions vérifier les résultats précédents puisque ayant acquis une plus grande expérience avec ce type de complexation depuis l'étude de Tork. Des surfactants de chaînes simples sont utilisés parce qu'ils sont faciles à synthétiser à partir de précurseurs (1-bromoalcane) commercialement disponibles. Nous étudions différentes longueurs de chaînes afin d'étudier leur effet sur la complexation et leur miscibilité avec le surfactomésogène. Les longueurs des chaînes alkyles des surfactants sont choisies afin d'avoir : a) une chaîne légèrement moins que la longueur totale du surfactomésogène, b) une chaîne ayant une longueur similaire à la longueur totale du surfactomésogène et c) une chaîne qui est plus courte que le surfactomésogène.

Pour fins de comparaison, nous avons d'abord effectué les homocomplexes de chaque petite molécule avec le PSSNa. Les propriétés thermiques et structurales en masse des petites molécules, des homocomplexes et des cocomplexes sont étudiées. Ces études permettront d'établir si les phases présentes sont cristallines liquides de même que leur domaine de stabilité thermique. En comparant les résultats des cocomplexes avec ceux des homocomplexes, nous espérons pouvoir déterminer si les deux petites molécules sont dispersées d'une façon plutôt aléatoire sur la chaîne polymère (cocomplexes statistiques) ou plutôt en longs blocs (cocomplexes séquencés) ou à la limite en deux homocomplexes séparés. Si les cocomplexes sont plutôt de nature statistique (ou à courtes séquences), nous devions obtenir des propriétés médianes à celles des homocomplexes correspondants. Si les cocomplexes sont plutôt en longs blocs ou en forme de homocomplexes, nous devions voir une séparation de phases et ainsi avoir une additivité des propriétés des homocomplexes correspondants. De plus, nous essayerons d'évaluer si la complexation est influencée par la

longueur du surfactant relativement au SM12Br. Nous pouvons penser, par exemple, que le surfactant de chaîne alkyle plus courte (S10Br) que l'espaceur du SM12Br pourrait être plus miscible et conduire à une complexation plutôt statistique. Par contre, le S22Br avec une chaîne alkyle plus longue que l'espaceur du SM12Br pourrait être moins miscible et conduire à une complexation plus en bloc.

Les homocomplexes sont nommés SM12 / PSS pour celui impliquant le surfactomésogène et S_n / PSS ($n = 22, 16$ et 10) pour ceux impliquant des surfactants, et les cocomplexes SM12 / S_n / PSS. Une représentation schématique des homocomplexes étudiés se trouve à la figure 1-25. Les figures 1-26 et 1-27 donnent un aperçu de la réaction des homocomplexes et des cocomplexes.

Les petites molécules et les complexes sont caractérisés par analyse calorimétrique différentielle (DSC) pour déterminer les températures et enthalpies de transitions de phases, par microscopie optique polarisée (POM) pour trouver l'étendue en température de biréfringence et la température d'isotropisation, et par diffraction de rayons X pour déterminer la structure des phases présentes. La synthèse des petites molécules et la préparation des complexes sont détaillées au chapitre 2. Les résultats découlant des caractérisations sont présentés au chapitre 3 pour les petites molécules et les homocomplexes et au chapitre 4 pour les cocomplexes.

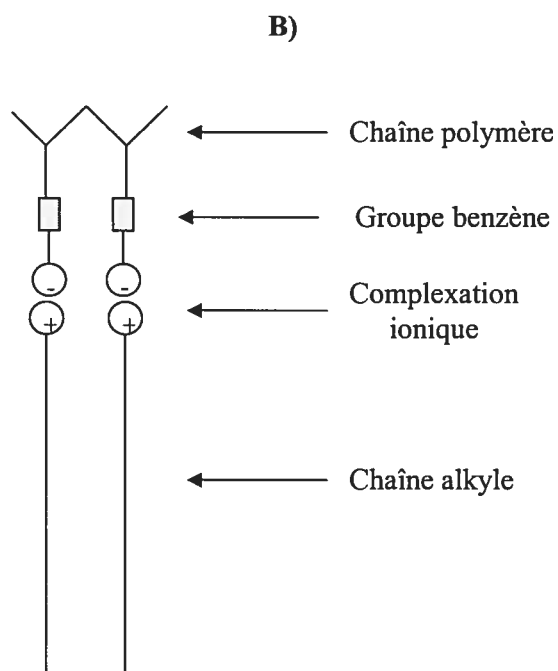
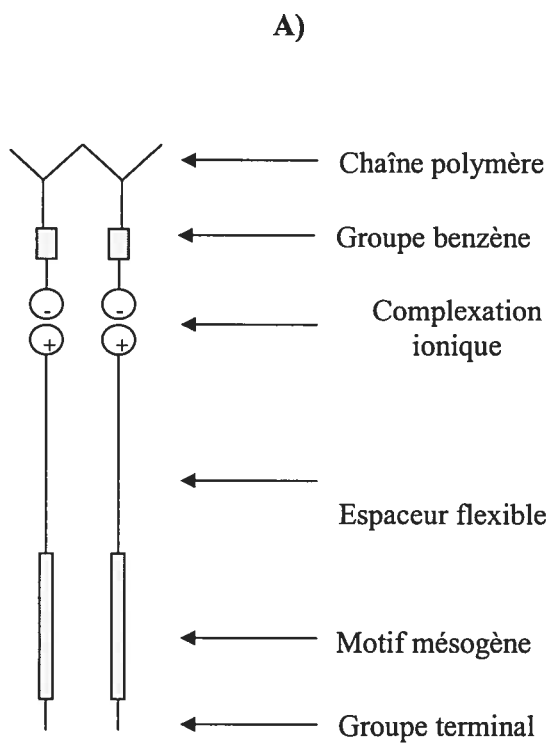


Figure 1-25 : Représentation schématique de la complexation ionique dans les systèmes étudiés dans le cadre de ce mémoire. A) complexe SM12 / PSS, B) Sn / PSS.

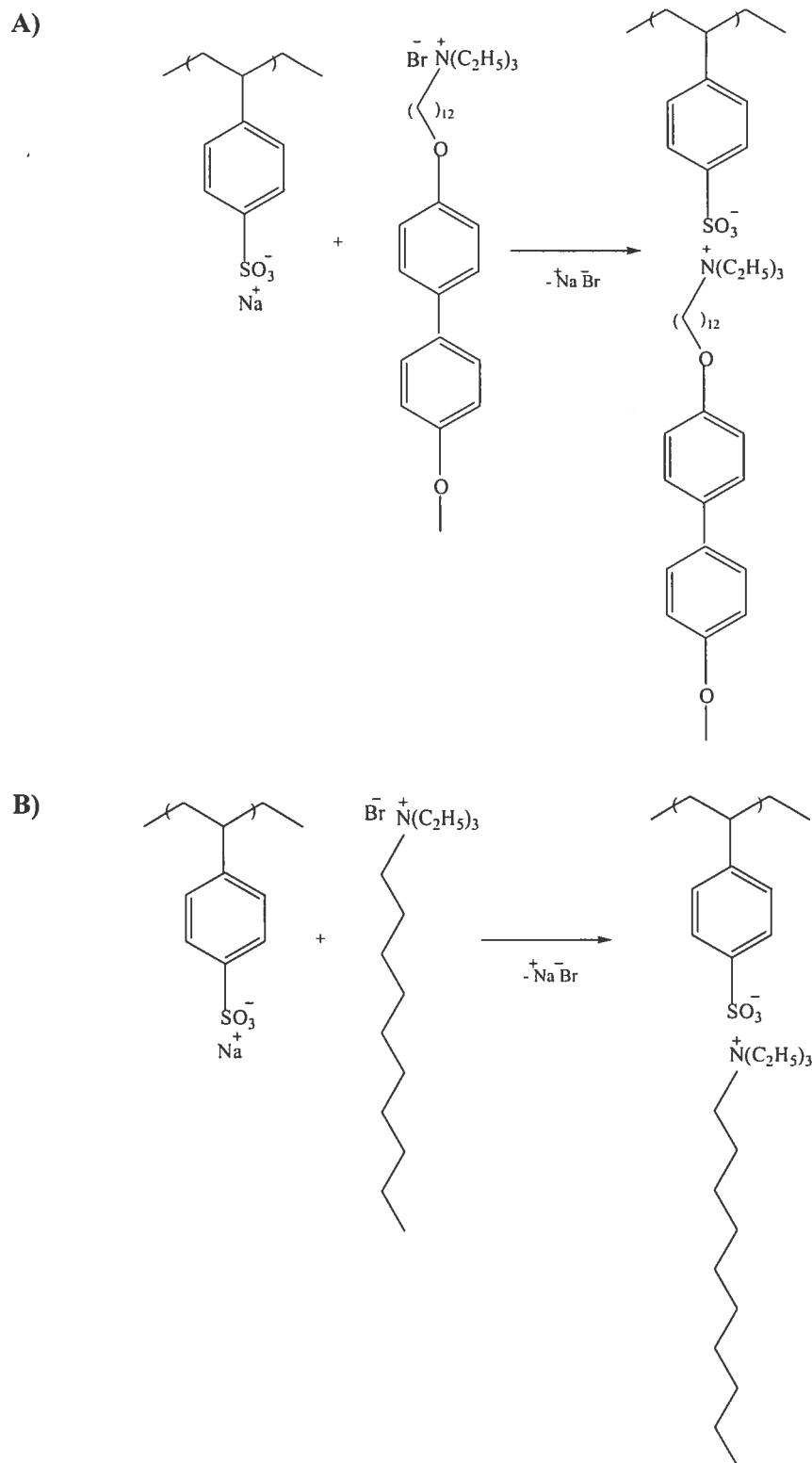


Figure 1-26 : Schéma de la réaction de complexation ionique du surfactomégène

(A) ou de surfactant (B) avec le polyélectrolyte : homocomplexes.

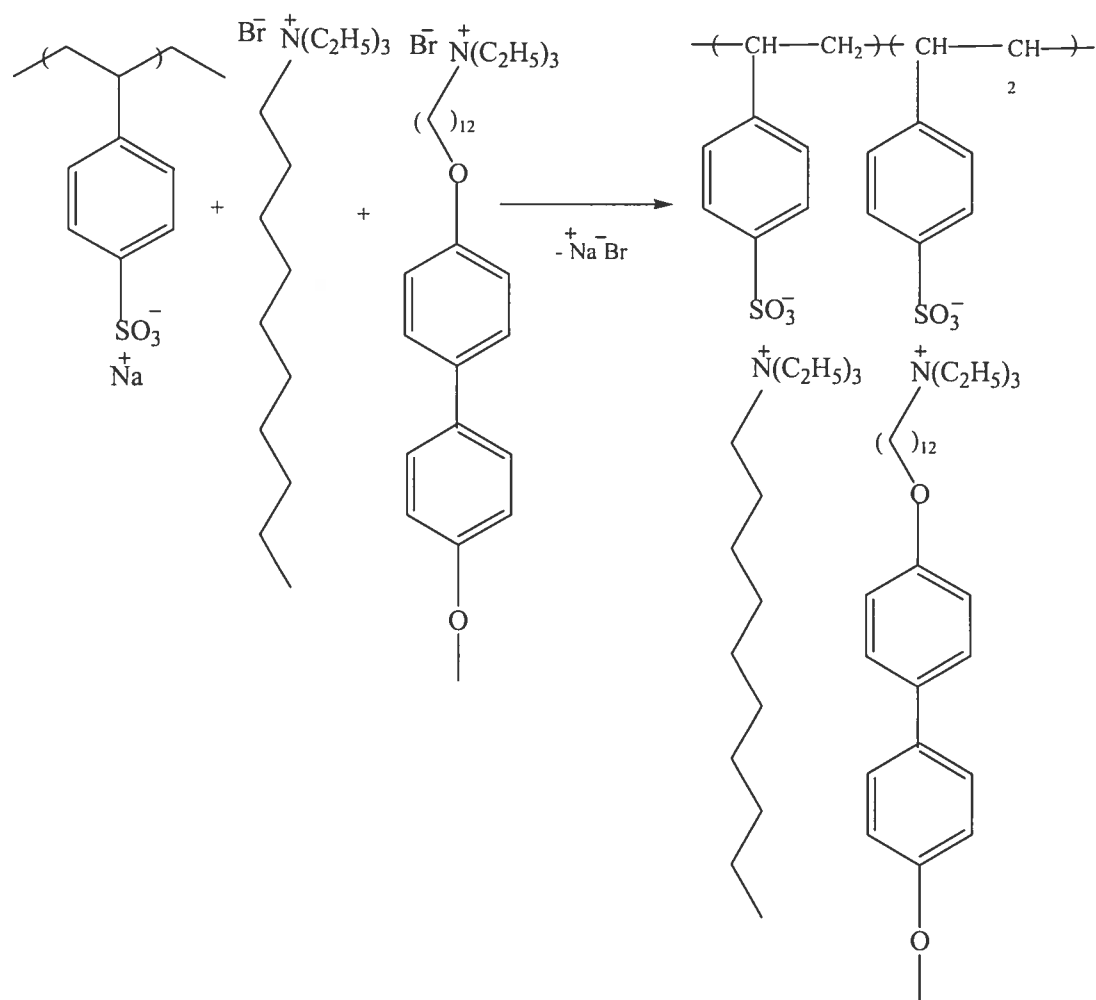


Figure 1-27 : Schéma de la réaction de complexation ionique du surfactomésogène et de surfactant avec le polyélectrolyte : cocomplexe.

1.7. Références

- 1) M. R. Fisch et S. Kumar, dans Liquid Crystals - Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions, Éd. S. Kumar, Cambridge University Press, Cambridge, 2001, Chapitre 1.
- 2) M. Barón, *Pure and App. Chem.*, **2001**, 73, 845.
- 3) C. M. Tibirna, Thèse de Ph. D, Département de chimie, Université Laval, Québec, 2003.
- 4) a) M. Mitov, Les cristaux liquides, collection Que sais-je, 1^{ère} édition, Presses Universitaires de France, Paris, 2000, Chapitre 1. b) CWRU Polymers and Liquid Crystals, <http://plc.cwru.edu/> Copyright 2004.
- 5) J. M. G. Cowie, Polymers: chemistry and physics of modern materials, 2ème éd., Chapman et Hall, New York, 1991.
- 6) P. J. Collings et M. Hird, dans Introduction to Liquid Crystals - Chemistry and Physics, Taylor & Francis Ltd., London, 1998.
- 7) D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess et V. Vill, dans Handbook of Liquid Crystals, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, en 4 volumes.
- 8) H. Tremblay, Mémoire de M. Sc., Département de chimie, Université Laval, Département de chimie, Québec, 2000.
- 9) W. Chen et B. Wunderlich, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, **1999**, 283.
- 10) A. J. Leadbetter, dans Thermotropic Liquid Crystals: Critical Reports on Applied Chemistry, Vol. 22, Éd. G. W. Gray, Wiley, Chichester, UK, 1987.
- 11) G. W. Gray, J. W. Goodby, Smectic Liquid Crystals, Textures and Structures, Leonard Hill, Philadelphia, 1984.
- 12) R. Pindak, D. E. Moncton, S. C. Davey, J. W. Goodby, *Phys. Rev. Lett.*, 46, **1981**, 1135.

- 13) P. J. Collings, Liquid crystals, Naure's Delicate Phase of Matter, Princeton University Press, New Jersey, 2^{ème} Édition, 2001.
- 14) A. Blumstein, Polymeric Liquid Crystals, Plenum, New York, 1985.
- 15) A. Blumstein, Liquid Crystalline Order in Polymers, Academic Press, New York, 1978.
- 16) A. Ciferri, W. Krichbaum et R. Mayer, Polymer Liquid Crystals, Academic Press, New York, 1982.
- 17) L. Chapoy, Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers, Elsevier Applied Science, London, 1985.
- 18) C. B. McArdle, Side Chain Liquid Crystal Polymers, Blackie (USA: Chapman et Hall), New York, 1989.
- 19) H. Finkelmann, et G. Rehage, *Adv. Polymer Sci.*, 60/61, **1984**, 99.
- 20) V. P. Shibaev et N. A. Platé, *Adv. Polymer Sci.*, 60/61, **1984**, 173.
- 21) C. Noël, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 22, **1988**, 95.
- 22) H. Hinov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 136, **1986**, 221.
- 23) D. Sek, *Acta Polymerica*, 39, **1988**, 599.
- 24) (a) B. Reck et H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 6, **1985**, 291. (b) B. Reck et H. Ringsdorf, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 7, **1986**, 389.
- 25) N. A. Vaz, G. W. Smith et G. P. Jr. Montgomery, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1, **1987**, 146.
- 26) G. P. Montgomery Jr., G. W. Smith et N. A. Vaz, dans Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers, éditeurs: V. P. Shibaev, et L. Lui, Springer-Verlag, New York, 1994, 149.

- 27) Y. Zhong, dans Mechanical and Thermophysical Properties of Polymers Liquid Crystals, éditeur: W. Brostow, Chpman et Hall, London, 1998, 101.
- 28) W. A. MacDonald, dans Liquid Crystal Polymers: from Structures to Applications, Éd. A. A. Collyer, Elsevier Applied Science, London, 1992, 407.
- 29) S. S. Skorokhodov, dans Liquid-Crystal Polymers, éditeur N. A. Platé, Plenum Press, New York, 1993, 163.
- 30) D. J. Simmonds, dans Liquid Crystal Polymers : From Structures to Applications, Éd. A. A. Collyer, Elsevier Applied Science, New York, 1992, 349.
- 31) S. Xie, A. Natansohn et P. Rochon, *Chem. Mater.*, 5, **1993**, 403.
- 32) S. Xie, A. Natansohn et P. Rochon, *Macromolecules*, 25, **1994**, 5531.
- 33) L. V. Natarjan, T. J. Bunning, et S. Y. Kim, *Macromolecules*, 27, **1994**, 7248.
- 34) J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29, **1990**, 1304.
- 35) J. M. Lehn, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 69, **1993**, 1.
- 36) C. G. Bazuin dans Mechanical and Thermophysical Properties of Polymer Liquid Crystals, Éd. W. Brostow, Chapman & Hall, London, 1998, 59.
- 37) P. Masson et D. Guillon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 362, **2001**, 313.
- 38) K. Binnemans, *Chem. Rev.*, 105, **2005**, 4148.
- 39) G. ten Brinke et O. Ikkala, *The chemical Record*, 4, **2004**, 219.
- 40) C. F. J. Faul et M. Antonietti, *Adv. Mater.*, 15, **2003**, 673.
- 41) Y. Chen, Z. Shen, L. Gehringer, H. Frey et S.-E. Stiriba, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, **2006**, 69.
- 42) C. T. Imrie, *Trends Polym. Sci.*, 3, **1995**, 22.

- 43) M. J. Pollino et M. Week, *Chem. Soc. Rev.*, 34, **2005**, 193.
- 44) T. Kato, N. Mizoshita et K. Kishimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, **2006**, 38.
- 45) C. Alexander, J. M. Lehn et A. M. Levelut, *Adv. Mater.*, 2, **1990**, 245.
- 46) C. Alexander, C. P. Jariwala, C. M. Lee et A. C. Griffin, *Makromol. Chem. Symp.*, 77, **1994**, 283.
- 47) T. Kato et J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, 22, **1989**, 3819.
- 48) T. Kato, M. Nakano, T. Moteki, T. Uryu et S. Ujiie, *Macromolecules*, 28, **1995**, 8875.
- 49) T. Kato, H. Kihara, T. Uryu, A. Fujishima et J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, 25, **1992**, 6836.
- 50) T. Kawakami et T. Kato, *Macromolecules*, 31, **1998**, 4475.
- 51) T. Kato, *Supramol. Sci.*, 3, **1996**, 53.
- 52) T. Takahashi, T. Kimura et K. Skurai, *Polymer*, 40, **1999**, 5939.
- 53) C. G. Bazuin et C. Brodin, *Macromolecules*, 37, **2004**, 9366.
- 54) C. G. Bazuin et F. A. Brandys, *Chem. Mater.*, 4, **1992**, 970.
- 55) F. A. Brandys et C. G. Bazuin, *Chem. Mater.*, 8, **1996**, 83.
- 56) S. Malik, P. K. Dhal et R. A. Mashelkar, *Macromolecules*, 28, **1995**, 2159.
- 57) S. Ujiie et K. Iimura, *Macromolecules*, 25, **1992**, 3174.
- 58) S. Ujiie, S. Takagi et M. Sato, *High Perform. Polym.*, 10, **1998**, 139.
- 59) C. G. Bazuin et A. Tork, *Macromolecules*, 28, **1995**, 8877.
- 60) (a) C. G. Bazuin et A. Tork, *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 37 (1), **1996**, 776. (b) A. Tork, Thèse de Ph. D., Département de chimie, Université Laval, Québec, 1998.
- 61) A. Tork et C. G. Bazuin, *Macromolecules*, 34, **2001**, 7699.

- 62) R. V. Tal'roze, S. A. Kuptsov, T. I. Sycheva, V. S. Bezborodov et N. A. Platé, *Macromolecules*, 28, **1995**, 8689.
- 63) C. M. Tibirna et C. G. Bazuin, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, 43, **2005**, 3421.
- 64) E. A. Ponomarenko, A. J. Waddon, K. N. Bakeev, D. A. Tirrell et W. J. MacKnight, *Macromolecules*, 29, **1996**, 4340.
- 65) E. A. Ponomarenko, A. J. Waddon, D. A. Tirrell, et W. J. MacKnight, *Langmuir*, 12, **1996**, 2169.
- 66) E. A. Ponomarenko, D. A. Tirrell, et W. J. MacKnight, *Langmuir*, 31, **1998**, 1584.
- 67) M. Antonietti, J. Conrad et A. Thünemann, *Macromolecules*, 27, **1994**, 6007.
- 68) M. Antonietti et J. Conrad, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33, **1994**, 1869.
- 69) D. Tsiourvos, C. M. Paleos et A. Skoulios, *Macromolecules*, 30, **1997**, 7191.
- 70) H.-L. Chen et M.-S. Hsiao, *Macromolecules*, 32, **1999**, 2967.
- 71) S. Zhou, H. Shi, Y. Zhao, S. Jiang, Y. Lu, Y. Cai, D. Wang, C. C. Han et D. Xu, *Macromol. Rapid Commun.*, 26, **2005**, 226.
- 72) G. B. Kharas, J. R. Heiskell, J. Herrman, P. T. Kasudia, P. J. Schreiber, L. B. Passe, E. Bravo-Grimaldo, C. G. Bazuin, P. T. Romanowski et R. M. Schueller, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **2006**, 43, 213.
- 73) P. Y. Vuillaume et C. G. Bazuin, *Macromolecules*, 36, **2003**, 6378.
- 74) S. Bondzic, J. de Wit, E. Polushkin, A. J. Schouten, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, I. Dolbnya et W. Bras, *Macromolecules*, **2004**, 37, 9517.

- 75) R. Mäkinen, J. Ruokolainen, O. Ikkala, K. de Moel, G. Ten Binke, W. De Odorico et M. Stamm, *Macromolecules*, **2000**, 33, 3441.
- 76) C. Osuji, C.Y. Chao, I. Bitá, C. K. Ober et E. L. Thomas, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12 (11-12), 753.
- 77) C. Osuji, C.Y. Chao, X. Li, C. K. Ober et E. L. Thomas, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14 (4), 364.
- 78) C. Osuji, C.Y. Chao, X. Li, C. K. Ober et E. L. Thomas, *Macromolecules*, **2006**, 39, 3114.
- 79) T. Kato, H. Kihara, S. Ujiie, T. Uryu, et J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **1996**, 29, 8734.
- 80) T. Kato, N. Hirota, A. Fujishima et J. M. J. Fréchet, *J. Poly. Sc., Part A : Poly. Chem.*, **1996**, 34 (1), 57.
- 81) J. Ruokolainen, M. Torkkeli, R. Serimaa, S. Vahvaselkä, M. Saariaho, G. ten Brinke et O. Ikkala, *Macromolecules*, 29, **1996**, 6621.
- 82) J. Ruokolainen, G. ten Brinke et O. Ikkala, *Macromolecules*, 29, **1996**, 3409.
- 83) M. Antonietti, A. Kaul et A. Thünemann, *Langmuir*, 11, **1995**, 2633.
- 84) M. Antonietti, A. Wenzel et A. Thünemann, *Langmuir*, 12, **1996**, 2111.
- 85) W. J. MacKnight, E. A. Ponomarenko et D. A. Tirrell, *Accounts Chem. Res.*, 31, **1998**, 781.
- 86) K. Kogej, G. Evmenenko, E. Theunissen, J. Škerjanc, H. Berghmans, H. Reynaers et W. Bras, *Macromol. Rapid, Commun.*, 21, **2000**, 1226.
- 87) S. Zhou et B. Chu, *Adv. Mater.*, 12, **2000**, 545.
- 88) D. Stewart, B. J. Paterson et C. T. Imrie, *Eur. Polym. J.*, 33, **1997**, 285.

Chapitre 2. Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes et procédures qui ont permis de synthétiser et caractériser nos composés. Quatre produits ont été synthétisés : il s'agit de bromure de 4-méthoxy 4'-dodécanoxytriéthylammonium-biphényle, de bromure de 1-dodécyltriéthylammonium, de bromure de 1-décahexyltriéthylammonium et de bromure de 1-décyltriéthylammonium. Les réactifs impliqués dans la synthèse des petites molécules et le polyélectrolyte utilisé pour la préparation des complexes sont utilisés sans aucune purification. Tous les composés synthétisés et les complexes préparés sont séchés au four sous vide à 60°C ou 80°C pendant 2-3 jours. La pureté des composés synthétisés (surfactomésogène et surfactants) est vérifiée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de protons (Bruker, Ultrashield, 400 MHz) dans du CDCl_3 (Aldrich, 99.9 %) et par analyse élémentaire réalisée par le service d'analyse élémentaire du département de chimie de l'Université de Montréal.

2.1. Synthèse du bromure de 4-méthoxy 4'- dodécanoxytriéthylammoniumbiphényle (SM12Br)

Cette synthèse s'effectue en trois étapes. Chaque étape est réalisée en se basant sur la procédure décrite respectivement par Apfel et coll. [1], Tork [2] et Tibirna [3]. La figure 2-1 montre la représentation schématique de la synthèse.

2.1.1. Étape I : synthèse de 4-méthoxy 4'-hydroxybiphényle (I)

La première étape consiste à la préparation du 4-méthoxy 4'-hydroxybiphényle (I) à partir du sulfate de diméthyle (Aldrich, 99+ %) et du 4,4'-biphénol (Aldrich, 97 %). À 750 mL d'une solution aqueuse de NaOH (EM Science) 0.1 M, on ajoute 13.97 g de 4,4'-biphénol. L'ensemble est chauffé à reflux jusqu'à ce que le milieu réactionnel devienne jaune olive. Sur une période d'au moins 1 h, du sulfate de diméthyle (1 équivalent) est ajouté goutte à goutte. Il se forme au fur et à mesure un précipité blanc verdâtre. Ce mélange est laissé à reflux pendant 1 h. Une fois refroidi, le précipité est recueilli par filtration. Ce précipité blanc verdâtre est dissous dans 750 mL d'une solution aqueuse de NaOH 0.1 M, puis le tout chauffé à reflux pendant 10 min. Le mélange obtenu est refroidi, filtré et le précipité obtenu est dissous dans 2 L d'eau distillée. L'ensemble est chauffé jusqu'à ébullition, puis une solution de NaOH 0.1 M est ajoutée goutte à goutte jusqu'à obtenir un milieu plus ou moins transparent. Un filtrage est effectué à chaud et une solution aqueuse de HCl (Aldrich, 37.7 %) 0.2 M est ajoutée goutte à goutte au filtrat (toujours maintenue à chaud) jusqu'à obtenir un pH acide (pH ~ 3). Un précipité blanchâtre se forme au fur et à mesure que la solution de HCl est ajoutée. Le mélange obtenu est refroidi et le précipité

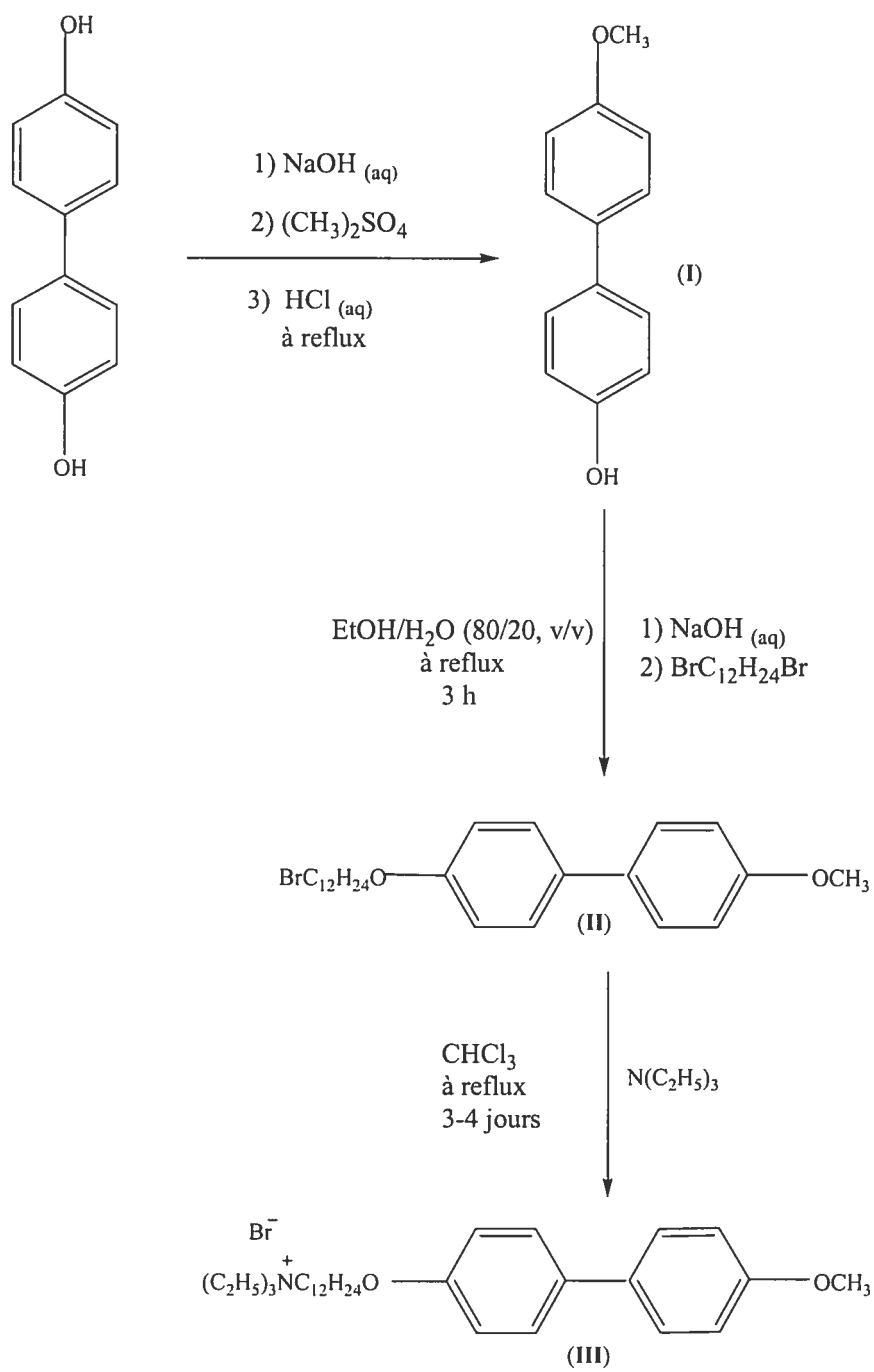


Figure 2-1 : Représentation schématique de la synthèse du surfactomésogène, SM12Br.

formé est recueilli par filtration. Ce précipité (I) est purifié au moins deux fois par recristallisation dans l'éthanol anhydre à -15°C (congélateur). Le rendement après purification est de 28 %. Un rendement semblable est obtenu par Apfel et coll. [1].

2.1.2. Étape II : synthèse du bromure de 4-méthoxy 4'- dodécanoxybiphényle (II)

Cette étape consiste en l'alkylation du produit précédemment obtenu (I) à l'aide du dibromododécane (Aldrich, 97 %). 15 mmol de 4-méthoxy 4'-hydroxybiphényle sont dissoutes dans un mélange de solvant éthanol/eau (80/20, v/v) pour obtenir 0.05 g/mol de concentration. Ensuite, 15 mmol de NaOH sont ajoutées et l'ensemble est chauffé à reflux sous agitation vigoureuse. À la solution obtenue, 15 mmol de dibromododécane sont ajoutées. Après quelques minutes, il y a formation de fines particules blanches. L'ensemble est laissé sous agitation à reflux pendant 3-4 h afin de maximiser la formation de précipité. Il est ensuite refroidi puis filtré. Le produit est purifié deux fois par recristallisation dans un mélange de solvant chloroforme/hexane (70/30, v/v) à -15°C. Le rendement de cette réaction est de 69 %.

2.1.3. Étape III : synthèse du bromure de 4-méthoxy 4'- dodécanoxytriéthylammoniumbiphényle (III)

Cette dernière étape consiste à quaterniser l'intermédiaire (II) à l'aide du triéthylamine (Aldrich, 99.5 %). La réaction s'effectue dans le chloroforme à reflux pendant 3-4 jours. Dans 125 mL de solvant, 2 g de (II) est dissout. Après

dissolution complète, 15 équivalents de triéthylamine sont ajoutés. Au bout de 3-4 jours, le milieu réactionnel prend une coloration jaune brune qui indique la réaction de quaternisation. Le produit est récupéré par évaporation complète du solvant et du triéthylamine en excès. La poudre brune obtenue est lavée plusieurs fois par précipitation avec un mélange de solvants, chloroforme/éther éthylique (20/80, v/v). Après lavage, une poudre blanchâtre est obtenue. Cette dernière est purifiée deux fois par recristallisation dans un mélange de solvants, chloroforme/hexane (70/30, v/v) à -15°C (au congélateur). Le rendement est environ 80 %. L'analyse élémentaire du SM12Br donne des pourcentages en carbone (C), hydrogène (H) et azote (N) qui sont présentés dans le tableau 2.1.

Les déplacements chimiques (δ) suivants en ppm (nombre de protons, multiplicité, attribution) sont obtenus en RMN ^1H (figure 2-2): **SM12Br** : $\delta = 1.3-1.5$ (25H, m, $\text{N}(\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_3)_3$ et $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-(}\underline{\text{CH}}_2)_8\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), $\delta = 1.7$ (2H, m, $\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), $\delta = 1.8$ (2H, m, $\text{O-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2$), $\delta = 3.3$ (2H, q, $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{-N}$), $\delta = 3.55$ (6H, q, $\text{N}(\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_3)_3$), $\delta = 3.86$ (3H, s, $\underline{\text{CH}}_3\text{-O}$), $\delta = 4.0$ (2H, t, $\text{O-}\underline{\text{CH}}_2$), $\delta = 6.9$ (4H, dd, Ar-), $\delta = 7.5$ (4H, dd, Ar-).

Tableau 2.1: Analyse élémentaire du surfactomésogène (SM12Br) et des surfactants (SnBr).

Échantillon	Formule empirique	%C		%H		%N	
		Calculé	mesuré	calculé	mesuré	calculé	mesuré
SM12Br	$C_{31}H_{50}O_2NBr$	67.9	67.6	9.2	8.8	2.55	2.51
S22Br	$C_{28}H_{60}NBr$	68.5	68.6	12.3	12.1	2.85	2.81
S16Br	$C_{22}H_{48}NBr$	65.0	64.5	11.9	11.7	3.44	3.38
S10Br	$C_{16}H_{36}NBr.H_2O$	56.5	56.5	11.3	12.1	4.11	4.12

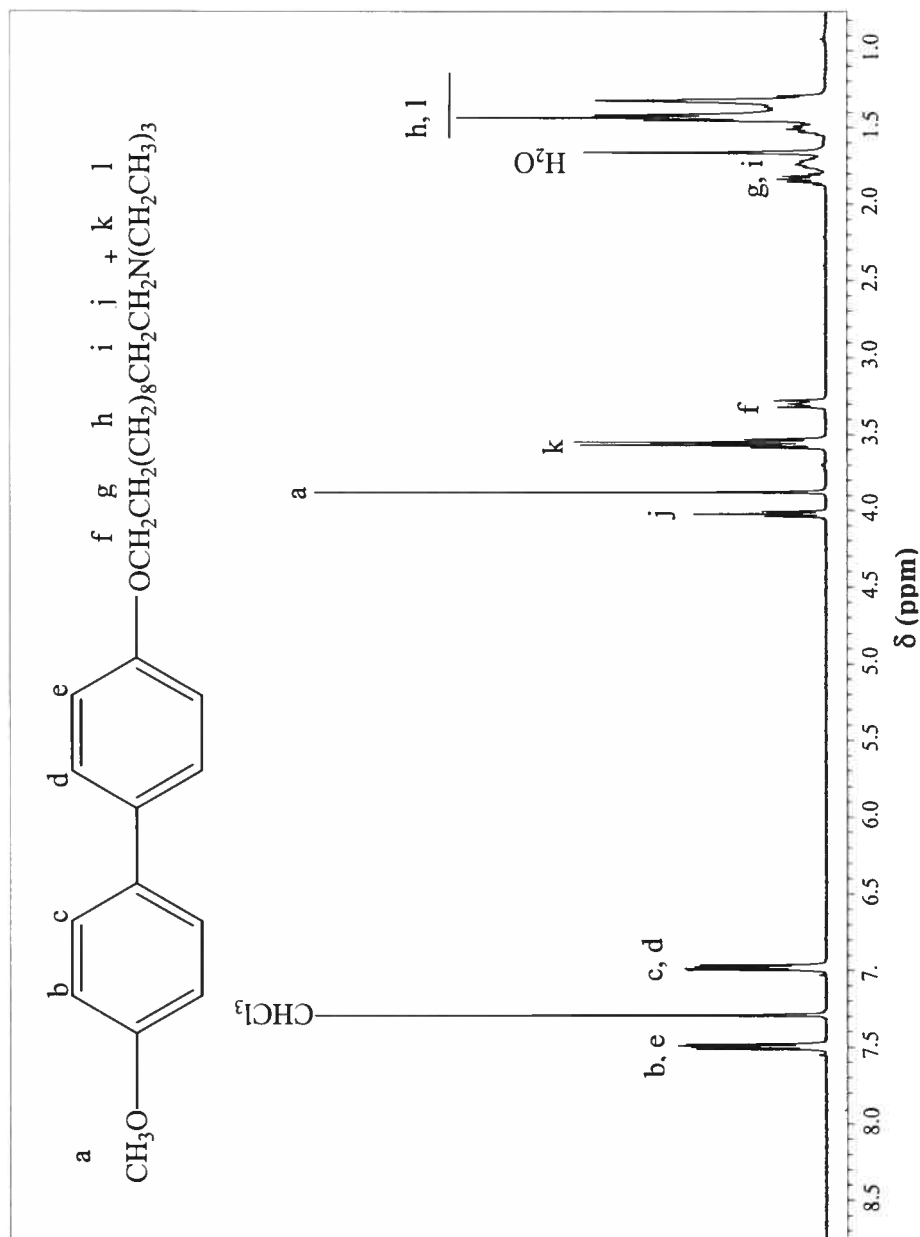


Figure 2-2 : Spectre RMN ^1H du surfactomésogène, SM12Br.

2.2. Réaction de quaternisation des 1-bromoalcanes

La quaternisation des 1-bromoalcanes s'effectue en une seule étape en utilisant la procédure de l'étape III de la synthèse du surfactomésogène. Les 1-bromoalcanes à quaterniser sont : le 1-bromododécosane (Aldrich, 96 %), le 1-bromodécahexane (Aldrich, 97 %) et le 1-bromodécane (Aldrich, 98 %). Le 1-bromododécosane et le 1-bromodécahexane sont quaternisés dans les mêmes conditions, soit une équivalence de 1-bromoalcane pour quinze équivalences de triéthylamine. Lorsque le 1-bromure de triéthylammoniumdécane est synthétisé dans les mêmes conditions que les deux premiers bromures, il est difficile de le récupérer du milieu réactionnel, car gommeux collant sur la paroi du ballon. Ainsi, il est obtenu par quaternisation du 1-bromodécane est quaternisé selon la procédure décrite par Skowat et coll. [4], avec le triéthylamine et le 1-bromodécane dans un rapport 1 :1.

2.2.1. Synthèse du bromure de 1-dodécosyltriéthylammonium (S22Br) et du bromure de 1-décahexyltriéthylammonium (S16Br)

La synthèse du S22Br et du S16Br est schématisée à la figure 2-3 :

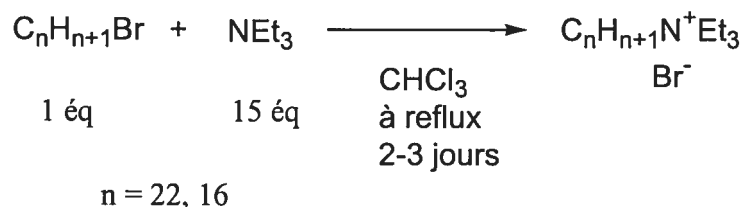


Figure 2-3 : Représentation schématique de la synthèse des surfactants SnBr (n = 22, 16).

Deux grammes de 1-bromoalcane sont dissous dans 125 mL de chloroforme. La solution est chauffée à reflux pendant 15 min, puis 15 équivalents de triéthylamine y sont ajoutés. L'ensemble est laissé à reflux (80-85°C) pendant 3-4 jours. Au bout de ce temps, le milieu réactionnel prend une coloration jaune brune. Le produit est récupéré après évaporation du solvant et du triéthylamine en excès. Puis suit le lavage du composé par dissolution de ce dernier dans l'acétone à chaud et en le précipitant avec de l'éther éthylique. Cette opération est répétée au moins trois (3) fois. Le solide blanchâtre ainsi obtenu est purifié par recristallisation dans un mélange de solvant chloroforme/hexane (70/30, v/v) au congélateur à -15°C. Le rendement pour la synthèse du S22Br et du S16Br est respectivement 75 % et 78 %. L'analyse élémentaire en carbone (C), hydrogène (H) et azote (N) pour les deux molécules ainsi synthétisées est présentée dans le tableau 2.1.

Les déplacements chimiques suivants en ppm (nombre de protons, multiplicité, attribution) sont obtenus en RMN ^1H (figure 2-4) : **S22Br** : $\delta = 0.9$ (3H, t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), $\delta = 1.3$ (38H, m, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{19}\text{-CH}_2\text{)}$, $\delta = 1.4$ (9H, m, $\text{-N(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}_3$), $\delta = 1.75$ (2H, m, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N)}$, $\delta = 3.28$ (2H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N)}$, $\delta = 3.55$ (6H, m, $\text{N-(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}_3$). **S16Br** : $\delta = 0.9$ (3H, t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$), $\delta = 1.3$ (26H, m, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{13}\text{-CH}_2\text{)}$, $\delta = 1.4$ (9H, m, $\text{N(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}_3$), $\delta = 1.75$ (2H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N)}$, $\delta = 3.28$ (2H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N)}$, $\delta = 3.55$ (6H, m, $\text{N-(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}_3$).

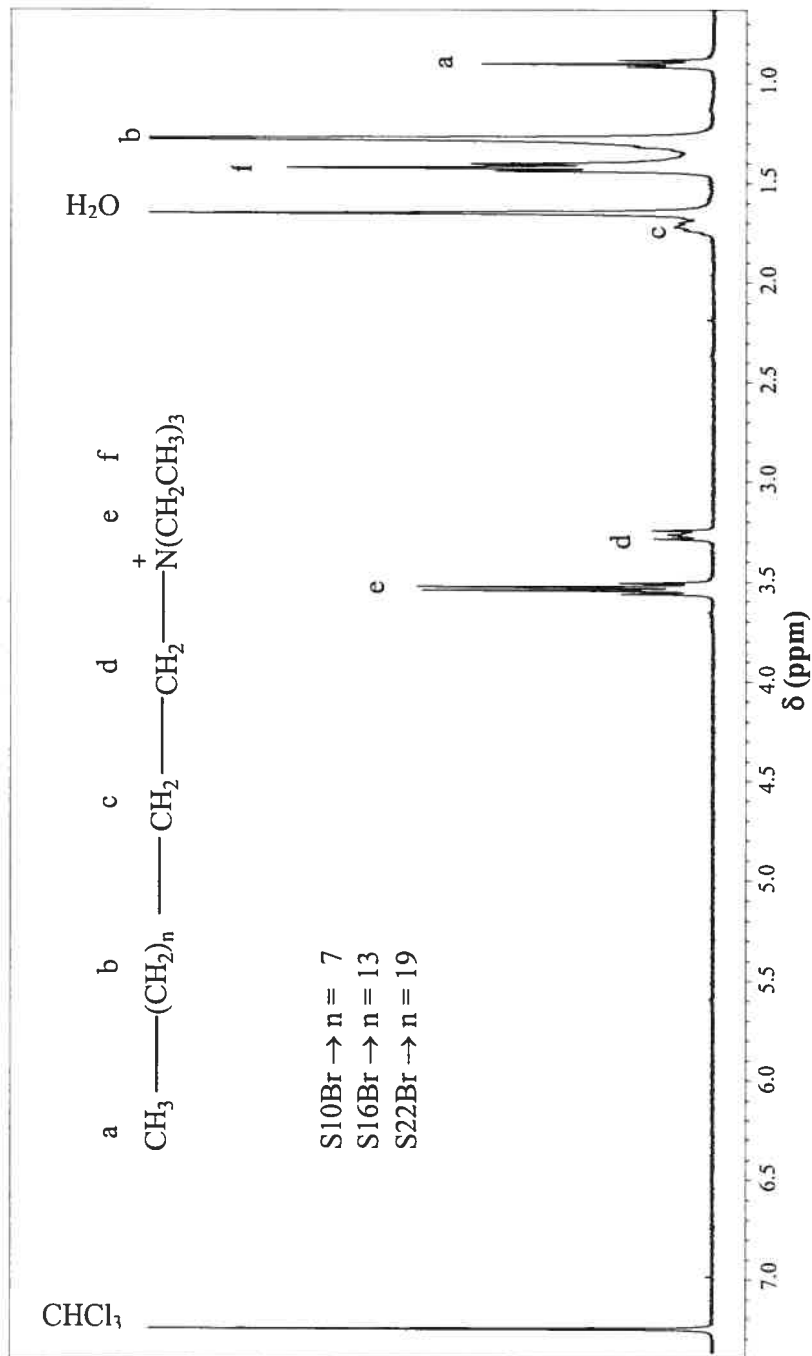


Figure 2-4 : Spectre RMN ¹H des surfactants SnBr (n = 22, 16, 10).

2.2.2. Synthèse du bromure de 1-décyltriéthylammonium (S10Br)

La réaction de quaternisation du 1-bromodécane est schématisée à la figure 2-5.

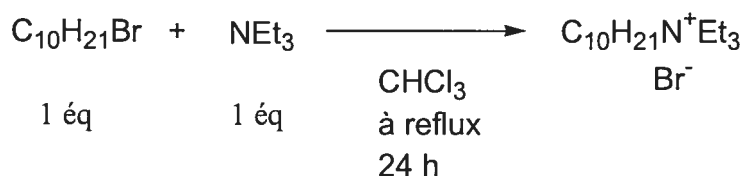


Figure 2-5 : Représentation schématique de la synthèse du surfactant S10Br

Dans 30 mL de chloroforme, 7.5 mL du 1-bromodécane (Aldrich, 98 %) sont dissous, puis 5 mL (1éq) de triéthylamine y sont ajoutés. Le mélange ainsi obtenu (à température ambiante) est chauffé à reflux (80°C) pendant 24 h sous agitation vigoureuse. Le liquide visqueux obtenu après évaporation du solvant, est dissous dans une petite quantité de chloroforme. Une solution d'acétate d'éthyle y est ajoutée, jusqu'à formation de précipité. Ce mélange est ensuite déposé au congélateur pour maximiser la précipitation. L'opération est répétée trois fois. Le bromure de 1-décyltriéthylammonium (S10Br) obtenu est gardé au four sous vide à 25°C en tout temps, car il absorbe très vite l'humidité de l'air. Le rendement est de 70 % et les résultats de l'analyse élémentaire de ce surfactant sont rapportés dans le tableau 2.1.

Les déplacements chimiques suivants en ppm (nombre de protons, multiplicité, attribution) sont obtenus en RMN ^1H (figure 2-4) : **S10Br** : $\delta = 0.9$ (3H, t, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), $\delta = 1.3$ (14H, m, $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_2$), $\delta = 1.4$ (9H, m, $\text{N(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}_3$), $\delta = 1.8$ (2H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), $\delta = 3.27$ (2H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$), $\delta = 3.52$ (6H, m, $\text{N-(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}_3$).

2.3. Préparation des complexes

La figure 2-6 montre schématiquement la préparation des homocomplexes et des cocomplexes.

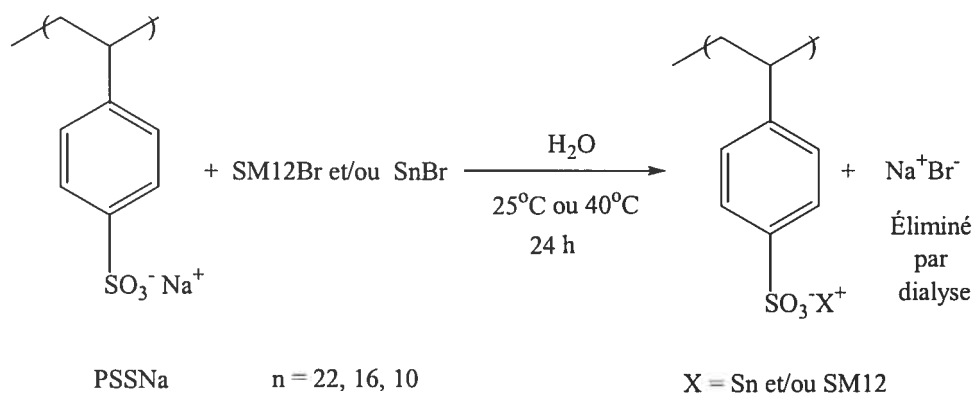


Figure 2-6 : Représentation schématique de la préparation des homocomplexes et des cocomplexes.

2.3.1. Homocomplexes : surfactomésogène ou surfactant avec le polyélectrolyte

Les homocomplexes sont préparés à température ambiante par mélange de solutions aqueuses de surfactomésogène (SM12Br) ou de surfactant (SnBr) à une solution aqueuse du polyélectrolyte qui dans notre cas est le poly(4-styrène sulfonate) de sodium (PSSNa) (Aldrich, $M_w = 70\,000$). Les composants des complexes sont préalablement pesés de façon à avoir une même stoechiométrie entre la fonction ammonium du surfactomésogène ou du surfactant et la fonction sulfonate du polyélectrolyte. Pour la préparation des complexes, l'eau Milli-Q est

utilisée (Gradient A10 : 18.2 M Ω .cm, 25 °C, COT : 3 ppb, millipore de diamètre 0.22 μ m). Le surfactomésogène ou le surfactant est dissout dans très peu d'eau (solution chauffée légèrement (35°C) au besoin pour une dissolution complète) tandis que le polyélectrolyte est dissout de manière à obtenir une concentration de 0.1 % (avec cette concentration, presque toutes les chaînes sont étendues [5]). Ensuite, la solution du SM12Br ou du SnBr est versée d'un seul coup dans celle du PSSNa (sous agitation) ; il se forme instantanément de fines particules blanches dans le cas du SM12Br et des SnBr ($n = 22, 16$). L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 h. Dépendamment de l'aspect des précipités formés, une filtration ou centrifugation (centrifugeuse de marque Sorvall Rc 5C Plus munie d'un système de rotation SA-600) est réalisée. L'homocomplexe formé est lavé plusieurs fois à l'eau Milli-Q. Une dialyse (3-4 jours) des homocomplexes est faite soit avant ou après séchage afin d'éliminer les ions Na^+ et Br^- qui seraient toujours présents. La dialyse est réalisée à l'aide d'un sac à dialyse SPECTRA/POR® Membrane MWCO : 3500. Le chiffre 3500 indique que le sac ne laisse passer que des molécules ayant une masse molaire inférieure ou égale à cette grandeur.

Dans le cas de l'homocomplexe de S10Br, aucun précipité n'est formé. Le milieu est limpide et l'homocomplexe est récupéré par lyophilisation qui consiste à une évaporation à froid de l'eau (à l'aide de l'appareil FTS Systems Kinetics, Flexi-Dry μ p). Ensuite, avant ou après lyophilisation, l'homocomplexe subit une dialyse comme dans le cas des homocomplexes précédents. Pour tous les homocomplexes, le rendement se situe environ à 80 %. Une telle valeur de rendement est obtenue parce que le produit colle sur la paroi du ballon et aussi sur le verre fritté de l'entonnoir lors de la récupération. Une récupération forcée du

produit du verre fritté entraîne la présence d'autres éléments dans le complexe tels que le silicium, le calcium.

L'absence des contre-ions Na^+ et Br^- dans les complexes purifiés est vérifiée par spectroscopie à énergie dispersive, ce qui suppose une stoechiométrie équimolaire. La stoechiométrie est ensuite vérifiée par l'analyse élémentaire des éléments carbone (C), hydrogène (H), azote (N) et soufre (S) (données présentées au chapitre 3). Dans l'ensemble, l'analyse élémentaire est satisfaisante. Les difficultés rencontrées au cours de l'analyse élémentaire sont décrites à la section 2.4.2.

2.3.2. Cocomplexes : surfactomésogène / surfactant /

polyélectrolyte SM12 / Sn / PSS (n = 22, 16, 10)

Les cocomplexes sont préparés à partir du surfactomésogène et un des surfactants et complexés à part égale au polyélectrolyte, en visant de nouveau l'équimolarité entre les fractions ammonium et sulfonate (proportion en équivalence SM12 / Sn / PSS (0.5 / 0.5 / 1). Chaque composant est dissout dans l'eau Milli-Q, chauffée à 30-40°C afin de dissoudre convenablement le surfactomésogène et le surfactant (n = 22, 16). Après une dizaine de minutes, les solutions du surfactomésogène et du surfactant sont mélangées. La solution ainsi obtenue est ajoutée d'un seul coup à la solution de polyélectrolyte. Il se forme instantanément de fines particules qui présentent un aspect laiteux. Les cocomplexes sont récupérés par filtration ou centrifugation. Ils sont ensuite dialysés pendant 3-4 jours, puis séchés.

Pour les cocomplexes obtenus, le rendement est situé environ à 80 %. Cette valeur de rendement est due aux raisons précédemment évoquées pour les homopolymères. Dans le cas du cocomplexe impliquant le S10Br, deux autres formulations sont préparées pour des raisons qui seront expliquées au chapitre 4. Deux d'entre eux sont préparés en utilisant un excès de la fonction ammonium. Les proportions en équivalence sont les suivantes : SM12 / S10 / PSS (0.5 / 1 / 1) et (0.8 / 0.8 / 1). Comme pour les homocomplexes, l'élimination des contre-ions Na^+ et Br^- est vérifiée par spectroscopie à énergie dispersive. La stoechiométrie des cocomplexes est évaluée par analyse élémentaire des éléments carbone (C), hydrogène (H), azote (N) et soufre (S) (données présentées au chapitre 4).

2.4. Techniques d'analyse

2.4.1. Résonance magnétique nucléaire de protons (RMN ^1H)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de protons (RMN ^1H) constitue une forme de spectroscopie d'absorption dans laquelle ce sont les noyaux des atomes qui interviennent dans le processus d'absorption. Dans cette technique, l'échantillon est placé dans un champ magnétique de haute puissance afin que les noyaux soient portés à un état énergétiquement élevé en réponse à l'absorption d'un rayonnement. Le rayonnement absorbé par les noyaux est constitué d'ondes électromagnétiques et se situe dans la région des fréquences radio s'étendant de 4 à 1000 MHz. L'absorption de rayonnement dans cette région est fonction des atomes ou groupements d'atomes présents dans la molécule, ce qui permet de déterminer la structure de la molécule étudiée. Un tracé de la

fréquence absorbée en fonction de l'intensité du champ magnétique donne le spectre RMN ^1H [6].

Pour l'analyse RMN ^1H dans notre étude, les spectres sont enregistrés avec un appareil Bruker Ultrashield fonctionnant à une fréquence de 400 MHz. Le chloroforme deutérié (CDCl_3) est utilisé comme solvant. Une accumulation de 64 acquisitions est réalisée. Les données brutes sont transformées à l'aide du logiciel WIN NMR (version 5.1).

2.4.2. Analyse élémentaire

Cette technique est du même genre que les techniques de chromatographie. La colonne analytique est remplie de trois composants qui sont : la laine de quartz, l'oxyde de tungstène (WO_3) et le cuivre (Cu^0). Une représentation schématique de l'empilement des composantes de la colonne est présentée la figure 2.7. "Avant" représente les longueurs des composantes de la colonne telles qu'utilisées jusqu'en février 2006. "Après" donne celles utilisées après cette date. Il s'est avéré, que l'analyse du soufre inorganique est généralement trop faible pour nos complexes, probablement dû à sa nature inorganique. Ce type de soufre devra d'abord se transformer en soufre organique avant d'entreprendre le processus d'oxydation pour former du SO , SO_2 , SO_3 aptes à être détectés [9]. Au cours de ce travail, nous avons constaté que, dépendamment de la colonne utilisée, "Avant" ou "Après", les résultats par rapport au soufre diffèrent grandement (voir annexe, tableau 2.2). De meilleurs résultats, bien que parfois encore faibles sont obtenus, avec la colonne "Après" où l'empilement de l'oxyde de tungstène (WO_3) et de cuivre (Cu^0) est de 7 et 8 cm respectivement. Ce sont, les résultats obtenus avec ce type de colonne qui sont rapportés dans le tableau 2.1.

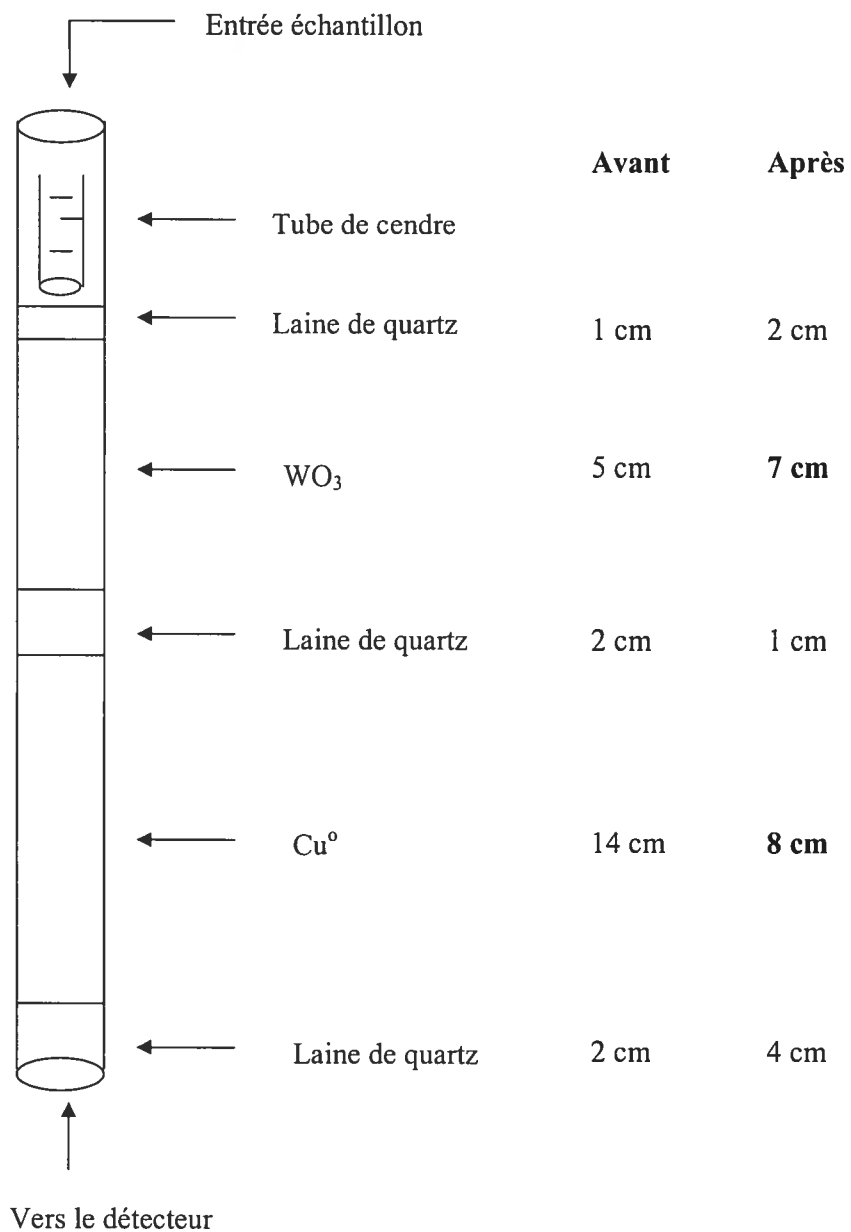


Figure 2-7 : Reproduction schématique de la colonne utilisée pour l'analyse élémentaire : "Avant" indique l'empilement utilisé jusqu'en février 2006 et "Après" indique l'empilement utilisé après cette date.

2.4.3. Spectroscopie à énergie dispersive (EDS)

La spectroscopie à énergie dispersive est une technique qui permet d'identifier et de mesurer quantitativement ou qualitativement les éléments présents dans un échantillon sauf l'hydrogène et d'autres atomes légers [2]. Elle nous a permis de déterminer en particulier l'absence des éléments sodium (Na) et brome (Br) dans les complexes préparés.

L'appareil utilisé pour cette technique (QUANTA 200 FEI Co.) est employé à différents voltages soit 25 ou 30 kV dans notre cas d'étude. Il est associé à un microscope électronique à balayage (QUANTA 200 FEI Co.). L'échantillon à analyser est placé sur un support en aluminium recouvert d'un ruban autocollant de carbone. L'ensemble est introduit dans une chambre maintenue sous vide et ensuite irradié par un faisceau d'électrons. Les données issues de l'analyse EDS sont transportées dans le logiciel EXCEL afin de permettre la reproduction des spectres avec le logiciel Origin (version 6.0).

2.4.4. Analyse thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique a permis de déterminer la stabilité thermique des petites molécules et des complexes. L'appareil utilisé est un TA Instruments Hi-Res TG2950. Le creuset utilisé pour réaliser l'analyse est en platine. L'analyseur est capable de réaliser des chauffages jusqu'à 1000°C. La stabilité est étudiée dans un domaine de 25 à 900°C à une vitesse de 10°C min⁻¹ sous atmosphère d'azote. Les masses pesées pour les échantillons étudiés sont situées entre 3 et 8 mg. Une tare est réalisée avant chaque analyse, de plus les échantillons sont laissés sous courant d'azote pendant 5 min à la température

ambiante avant le début de chaque analyse. Le traitement des données est fait à l'aide du logiciel Universal Analysis-NT. Ce dernier permet de déterminer les températures de dégradation directement sur les thermogrammes.

2.4.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une analyse thermique qui permet de déterminer les températures et enthalpies de transitions de phases [7]. L'appareil utilisé est de marque Perkin-Elmer DSC-7. Toutes les analyses sont faites après calibration de l'appareil à l'indium. Le balayage des échantillons est fait à une vitesse de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (à moins d'indication contraire). Tous les balayages sont faits sous atmosphère d'hélium (He). Les échantillons sont déposés dans des capsules en aluminium et des masses de 2 à 5 mg pour les petites molécules et de 6 à 15 mg pour les complexes sont pesées. Les couvercles des capsules préparées sont percés de trois petits trous. Ces capsules sont gardées au four à 60°C ou 80°C au moins une nuit avant analyse. Au moins trois balayages sont effectués pour chaque composé et le chauffage des échantillons est suivi immédiatement de refroidissement. Les transitions des deuxième et troisième balayages sont identiques pour toutes les analyses effectuées. Notons que les surfactants S22Br et S16Br sont analysés dans des capsules en cuivre destinées pour l'analyse de composé liquide à cause de la grande fluidité de ces derniers à l'état fondu. Les petites molécules sont analysées dans un domaine de température de 0°C à 185°C alors que les complexes sont analysés dans un domaine de -50°C à 190°C . Les températures de transition de premier ordre sont obtenues au maximum des pics de transition tandis que la température de transition vitreuse est obtenue à la mi-hauteur du saut de la capacité calorifique. La différence de

température entre deux balayages consécutifs est située à l'intérieur de l'erreur expérimentale sur les transitions considérées ($\pm 2^{\circ}\text{C}$). Les thermogrammes enregistrés au cours des diverses analyses sont transportés du système d'exploitation UNIX utilisé par l'appareil dans un système d'exploitation Microsoft Windows. Les données dans le nouveau système sont traitées par le logiciel Origin (version 6.0).

2.4.6. Microscopie optique polarisée (POM)

La caractérisation des cristaux liquides demande l'usage de la microscopie optique polarisée. Cette technique permet de déterminer l'étendue en température de biréfringence et la température d'isotropisation des cristaux liquides. Elle peut aider aussi à identifier la nature des mésophases à partir de la texture optique qui est générée. En POM, la biréfringence est le résultat de l'anisotropie de l'échantillon. Un échantillon anisotrope est un échantillon qui produit une variation de la vitesse de propagation de deux composantes d'une onde lumineuse polarisée perpendiculairement lorsque ces dernières le traversent. Cette propriété est alors appelée biréfringence ou double réfraction. Dans le cas de l'isotropie, aucune biréfringence n'est obtenue. L'identification des phases cristallines liquides par la microscopie optique polarisée n'est généralement pas définitive [7]. L'identification des mésophases par la microscopie optique polarisée nécessite souvent l'observation d'une couche mince de l'échantillon mis en sandwich entre deux lames en verre (l'une porte-échantillon et l'autre couvre-échantillon). Cet ensemble est déposé sur un support entre polariseurs croisés à 90° l'un de l'autre. Pour une étude en fonction de la température, l'échantillon est placé dans un support chauffant relié à un contrôleur de température. Pour nos études de

caractérisation avec la microscopie optique polarisée, nos échantillons, sous forme de poudre, sont manipulés comme indiqué ci-dessus. Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope Zeiss Axioskop muni d'un objectif Leica 25X (I60/-, L25/0,22, UT40/0,34). Le support chauffant utilisé est un Mettler FP82 avec un contrôleur de température Mettler FP5.

2.4.7. Analyse de diffraction de rayons X

La technique de choix pour l'identification et la classification de mésophases est la technique de diffraction de rayons X. La diffraction de rayons X donne des informations à propos de l'arrangement, le mode de disposition des molécules et le type d'ordre présent dans une mésophase. Cette technique est basée sur la réflexion des rayons X incidents par des plans parallèles et équidistants appelés plans réticulaires. La réflexion provoque, dans des structures ordonnées, des interférences constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres : c'est le phénomène de diffraction. Les interférences constructives conduisent à la formation de pics sur le diffractogramme pour des angles de déviation 2θ bien définis. Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Ils permettent d'établir alors les positions des molécules à l'intérieur de la phase et déterminer ainsi la structure microscopique de la phase. La technique est du même type que la dispersion de Bragg pour les cristaux, dans laquelle la périodicité dans la structure conduit à une interférence constructive et ainsi aux pics dans la dispersion de rayons X. L'équation de Bragg (2-1), décrivant cette périodicité, permet de déterminer la distance d entre deux plans consécutifs (dans le cas de structures lamellaires) qui est associée aux angles de diffraction d'un cristal liquide [7].

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (2-1)$$

avec n = ordre de diffraction

λ = longueur d'onde des rayons X

d = distance entre deux plans

θ = angle de diffraction

Les diffractions réalisées sont effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Bruker qui fonctionne à 40 kV et 40 mA avec un générateur en tube scellé Siemens Kristalloflex 760. Le générateur fournit une radiation du cuivre Cu K α (1.542 Å) sélectionnée par un monochromateur en graphite. Le détecteur couplé au diffractomètre est bidimensionnel de type «wire grid» (Bruker AXS) rempli de xénon. L'appareil est également muni d'une plaque chauffante en cuivre et d'un contrôleur de température (INTEC STC 200). Le diamètre du collimateur utilisé est de 0.8 mm et la distance entre le détecteur et l'échantillon est de 9 cm. Les données recueillies sont comprises entre 0.2° et 28°.

Les échantillons sont scellés dans un tube capillaire en verre (Charles Supper Co.) de 1.0 mm de diamètre. Avant scellage, le capillaire rempli d'échantillon est mis au four à 60 ou 80°C pendant un ou deux jours. Les profils de diffraction sont obtenus à l'aide du logiciel d'acquisition GADDS, et le calcul des distances est effectué avec le logiciel EVA. Les données sont transférées en format PLOTOSO et sont importées dans le logiciel EXCEL. Les profils de diffraction sont ensuite retracés avec le logiciel Origin (version 6.0).

Le logiciel Hyperchem Release 7 (Hypercube Inc.) a permis d'établir la longueur moléculaire théorique dans la conformation étendue de plus faible énergie. Cette longueur moléculaire correspond à la distance entre deux atomes

terminaux situés le plus loin possible l'un de l'autre. Elle inclue aussi le rayon de van der Waals et le rayon ionique des deux atomes terminaux. Dans le cas des complexes, la distance à partir de laquelle l'interaction ionique prend lieu est aussi prise en considération.

2.5. Références

- 1) M. A. Apfel, H. Finkelmann, G.M. Janini, R.J. Laub, B.-H. Luhmann, A. Price, W.L. Roberts, T.J. Shaw, and C.A. Smith, *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 651.
- 2) A. Tork, Thèse de Ph.D., Département de chimie, Université Laval, **1993**.
- 3) C.-M. Tibirna, Thèse de Ph. D., Département de chimie, Université Laval, **2003**.
- 4) A. M. Skowkat, K.-P. Lee, A. I. Gopalan, M.-S. Kim, S.-H. Choi and H.-D. Kang, *Polymer*, **2005**, 46,1804.
- 5) P. Yan, C. Jin, C. Wang, J. Ye, J.-X. Xiao, *J. Coll. and Interf. Sci.*, **2005**, 282, 188.
- 6) D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principes d'Analyse Instrumentale, de Boeck, Paris-Bruxelle, 2003, Chapitre 19.
- 7) P. J. Collings and M. Hird, Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics, 1997, London-Philadelphia, p. 27, 178, 179.
- 8) C. Noël, ed. C. B. McArdle, Side Chain Liquid Crystal Polymers, Chapman and Hall, New York, 1989, Chapitre 6.
- 9) Explications obtenues de la technicienne du laboratoire Madame Huguette Dinel.

Chapitre 3. Caractérisation des petites molécules et des homocomplexes

Dans ce chapitre, il sera question de la caractérisation du surfactomésogène et des trois surfactants, tous fonctionnalisés par un groupement ammonium, ainsi que des quatre homocomplexes (mélange de chaque petite molécule avec le poly(4-styrène sulfonate) de sodium), dont les synthèses sont décrites dans le chapitre 2. Nous cherchons à savoir s'il y a existence de phases cristallines liquides dans le domaine de stabilité des composés. Dans le cas des phases cristallines, leurs structures précises (qui ne font pas parties du sujet de ce projet et, en plus, requièrent l'obtention de monocristaux, quasi-impossible pour ce genre de produit) ne seront pas déterminées. Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des molécules fonctionnalisées sont : l'analyse thermogravimétrique (TGA), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microscopie optique polarisée (POM) et la diffraction de rayons X. À ces techniques, s'ajoutent la spectroscopie à énergie dispersive (EDS) et l'analyse élémentaire pour la caractérisation des homocomplexes.

3.1. Caractérisation des petites molécules fonctionnalisées

3.1.1. Surfactomésogène (SM12Br)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) du SM12Br a permis de déterminer sa stabilité thermique. Étant donné que toutes les techniques de caractérisation sont fonction de la température, nous tiendrons compte de cette dernière au cours des caractérisations. Le thermogramme TGA est présenté à la figure 3-1(a). La température à partir de laquelle une décomposition de SM12Br s'amorce est présentée au tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Températures de dégradation, $T_d^{2\%}$ et $T_d^{5\%}$, des petites molécules fonctionnalisées et des homocomplexes.

Échantillon	$T_d^{2\%} (^{\circ}\text{C})^*$	$T_d^{5\%} (^{\circ}\text{C})^{**}$
SM12Br	175	187
S22Br	173	184
S16Br	166	174
S10Br	160	169
SM12 / PSS	243	267
S22 / PSS	180	196
S16 / PSS	234	257
S10 / PSS	261	281

* Température après 2 % de perte de masse

** Température après 5 % de perte de masse

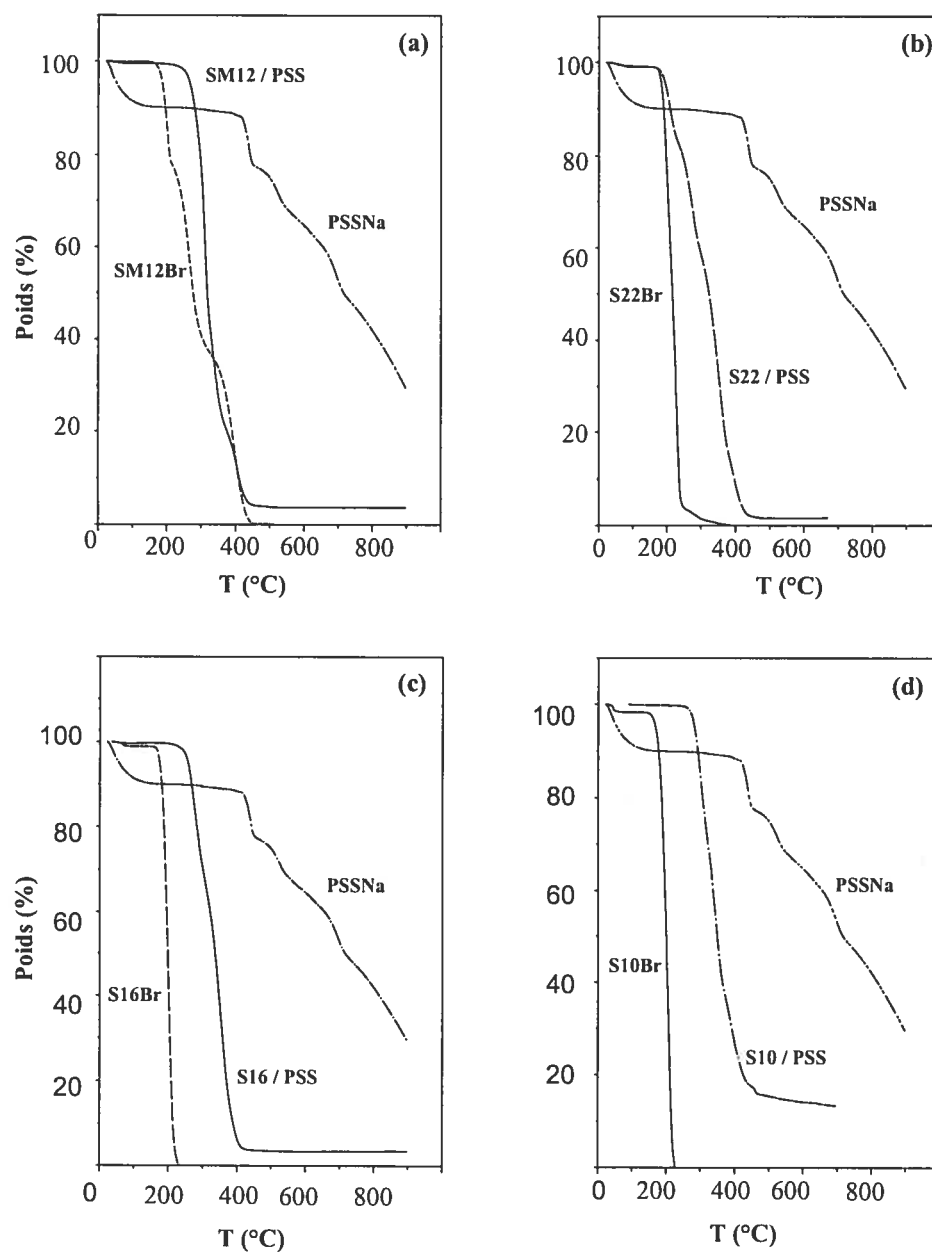


Figure 3-1 : Analyses thermogravimétriques des petites molécules SM12Br, SnBr ($n = 22, 16, 10$), du polyélectrolyte PSSNa et des homocomplexes [(a) SM12 / PSS, (b) S22 / PSS, (c) S16 / PSS, (d) S10 / PSS].

L'analyse calorimétrique (DSC) (figure 3-2) du SM12Br montre une série de transitions plus ou moins importantes entre 20 et 140°C, et une transition étroite et majeure à 156°C en chauffe et à 143°C en refroidissement (sur-refroidissement de 13°C). Les enthalpies associées à ces dernières sont rapportées dans le tableau 3.2. Le thermogramme du second balayage est semblable à celui du premier (Annexe 3-1). L'observation du SM12Br (produit frais) au POM montre que, avant la transition à plus haute température au DSC, le composé est biréfringent d'aspect dur cristallin et que, après cette transition, le surfactomésogène est liquide et ne présente plus de biréfringence. Il s'en suit que le polymorphisme observé au DSC avant 140°C est relié à des transitions entre phases ordonnées, et la transition à 156°C représente à la fois la fusion et l'isotropisation du SM12Br. Lorsque le SM12Br est refroidi lentement (à 10°C/min) de l'état fondu, une texture avec une multitude de couleurs (rouge, jaune, orange) apparaît au POM à partir de la transition à 143°C. L'application d'une légère force sur la lame montre que le produit est dur : c'est donc la cristallisation du SM12Br. Ce même produit a été préparé par Tork [1, 2] qui a rapporté une fusion à plus basse température ($T_f = 137^\circ\text{C}$). Dans son cas, les transitions rapportées sont larges et indiquent probablement un produit insuffisamment pur.

Des diffractogrammes du SM12Br (produit frais) à différentes températures sont montrés à la figure 3-3. Deux des phases ordonnées sont observées en chauffe sur cette figure, une à basse température (profil à 25°C) et l'autre à haute température (profils à 140°C et 150°C). Le diffractogramme à 25°C montre; aux petits angles, cinq réflexions (la première réflexion indiquée par une flèche dans la figure, est à la limite de 2θ détectable du détecteur et le pic faible à

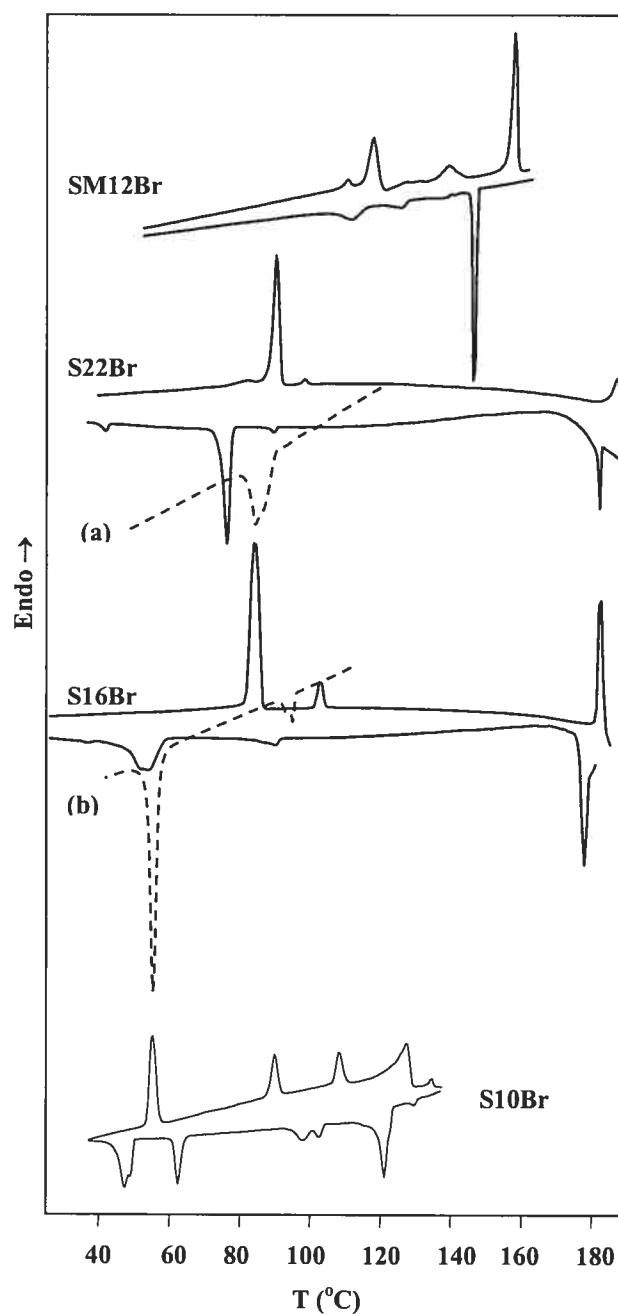


Figure 3-2 : Thermogrammes DSC (première chauffe suivie de refroidissement) du surfactomésogène SM12Br et des surfactants SnBr ($n = 22, 16, 10$); (a) et (b) sont respectivement des thermogrammes de S22Br et S16Br obtenus au refroidissement après une chauffe arrêtée à 120°C.

Tableau 3.2 : Données thermiques obtenues par DSC pour les petites molécules
(données, en italique, représentent le refroidissement).

Échantillon	T ₁ (°C)	ΔH ₁ (J/g)	T _{CL-iso} (°C)	ΔH _{CL-iso} (J/g)	T _{iso} (°C)	ΔH _{iso} (J/g)
SM12Br	116	45	-	-	156	51
	<i>110</i>	<i>-8</i>			<i>143</i>	<i>-50</i>
S22Br	91	65	-	-	188	20
	<i>74</i>	<i>-63</i>			<i>180</i>	<i>-10</i>
S22Br*	92	75	-	-	-	-
	<i>82</i>	<i>-68</i>				
S16Br	84	76	-	-	182	37
	<i>55</i>	<i>-43</i>			<i>179</i>	<i>-13</i>
S16Br*	86	69	-	-	-	-
	<i>56</i>	<i>-59</i>				
S10Br	58	56	137	1.2	-	-
	<i>50</i>	<i>-15</i>	<i>132</i>	<i>-3.4</i>		

*Balayage entre 40 et 120°C.

T₁ : première transition importante.

ΔH₁ : enthalpie de la première transition importante.

T_{CL-iso} : transition cristalline liquide à isotrope.

ΔH_{CL-iso} : enthalpie de la transition cristalline liquide à isotrope.

T_{iso} : température de la transition d'isotropisation.

ΔH_{iso} : enthalpie de la transition d'isotropisation.

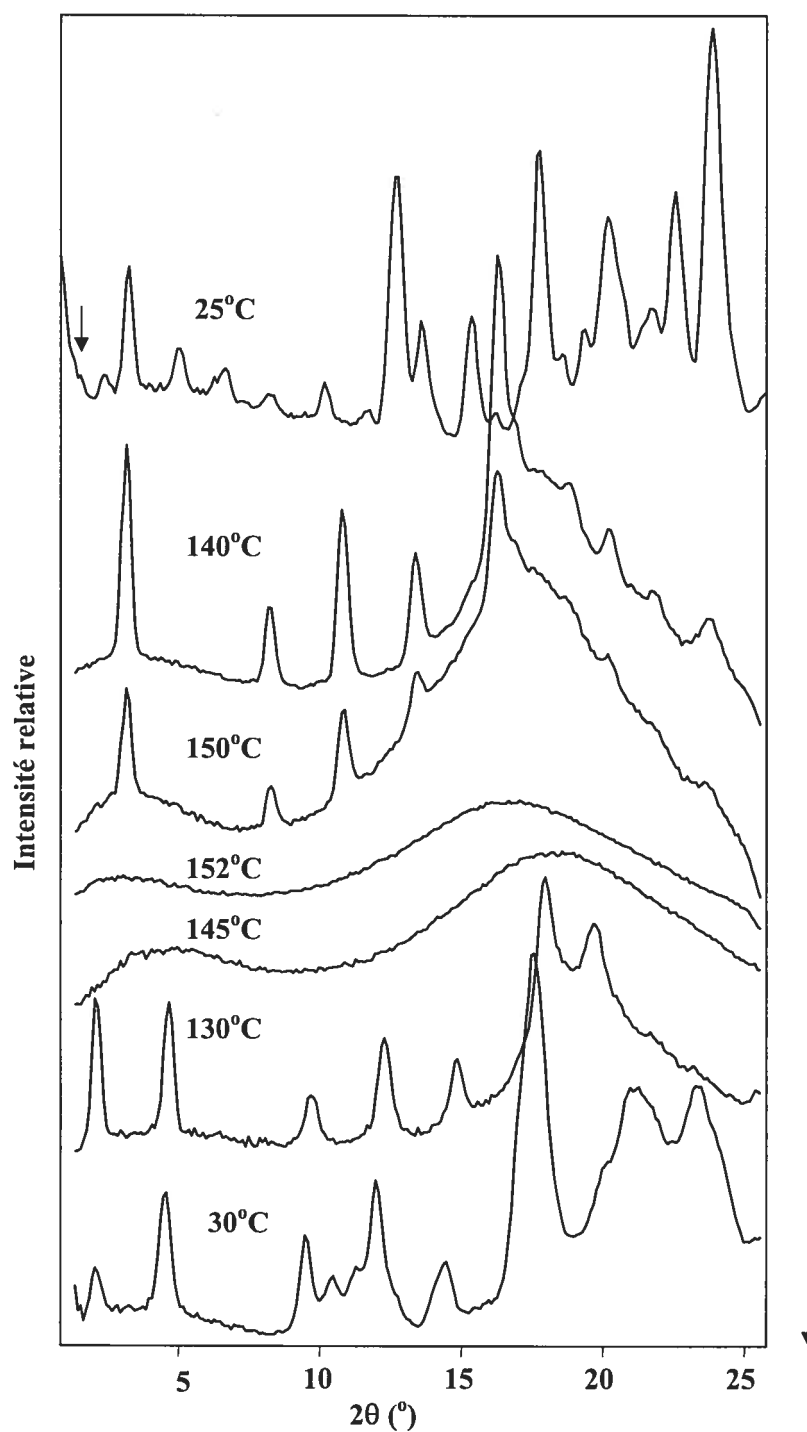


Figure 3-3 : Diffractogrammes des rayons X du surfactomésogène pur, SM12Br, obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).

$2\theta = 2.9^\circ$ est considérée à part) dans un rapport 1 : (2) : 3 : 4 : 5, ce qui indique que cette phase cristalline est lamellaire. La distance de Bragg du premier pic est presque 1.5 fois la longueur moléculaire de SM12Br (tableau 3.3). Cela suggère que les molécules de SM12Br soient en bicouche partielle dans une phase cristalline smectique à 25°C (avant chauffe). À 140°C , seul le deuxième pic de la série de réflexions est présent. L'intensité de ce pic devient faible avec un début de formation d'un halo aux grands angles à 150°C . Le diffractogramme obtenu à 152°C présente deux halos diffus respectivement aux petits et grands angles. Ce profil indique une fusion totale du produit et montre que le produit a dépassé la transition entre la phase ordonnée (cristalline) et la phase isotrope.

La structure cristalline du SM12Br obtenue à partir de l'état fondu est différente de celle du produit frais. Les deux premières réflexions du profil de SM12Br refroidi (profil obtenu à 130 et 30°C , figure 3-3) sont aussi dans un rapport 1 : (2). Il s'en suit que le SM12Br après refroidissement possède toujours une structure smectique cristalline, mais cette fois-ci en monocouche. (Le pic faible à $2\theta = 2.9^\circ$ dans le diffractogramme à 30°C pourrait indiquer qu'il y a une proportion faible d'une structure monocouche là aussi). Une représentation schématique de la structure smectique en bicouche partielle et monocouche du surfactomésogène est présentée à la figure 3-4. Tork et coll. [1, 3] et Tibirna et coll. ont rapporté des caractéristiques semblables sur des surfactomésogènes respectivement fonctionnalisés par une amine tertiaire et une amine quaternaire avec un groupe azo [4, 5].

Tableau 3.3 : Distances de Bragg (d_n où n représente l'ordre de la réflexion) déterminées à partir des diffractogrammes rayons X à différentes températures (T), et longueur moléculaire calculée (l_c) des petites molécules dans une conformation étendue.

Échantillon	l_c (Å)	T (°C)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	d_4 (Å)	d_5 (Å)
SM12Br	34.6	25 ^c 30 ^r	50 34.5	25.3 17.8	16.8	13.0	
S22Br	36.8	26 ^c 175 ^c	35.5 39.7	17.8 19.9	11.8 -	8.9 -	7.1 8.0
S16Br	27.6	28 ^c 170 ^c	29.4 39.4	14.6 20.0	9.7 -	7.2 8.0	5.9 6.4
S10Br	21.1	26 ^c 125 ^c 110 ^r 26 ^r	22.0 23.3 24.9 28.3	11.1 12.0 12.0 14.4	7.4 7.9 8.1 9.1	5.5 5.9 6.1 -	- 4.7 - -

c: chauffe

r : refroidissement

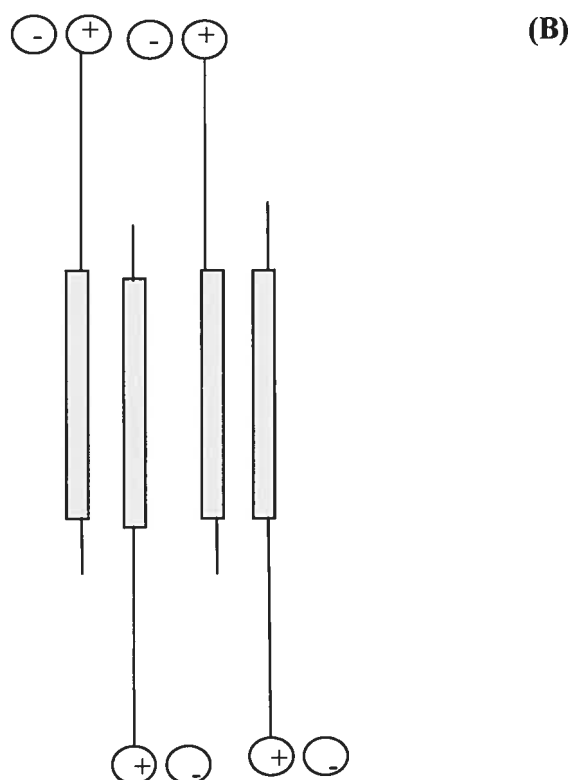
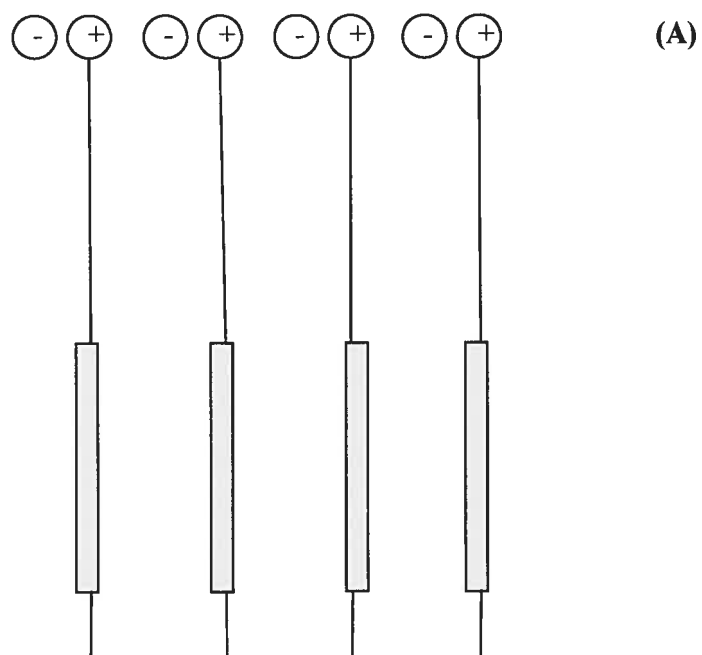


Figure 3-4 : Représentation schématique de la structure en monocouche (A) et en bicouche partielle (B) du surfactomésogène, SM12Br.

3.1.2. Surfactants

Les trois surfactants (SnBr , $n = 22, 16, 10$) ont subi les mêmes caractérisations que le surfactomésogène SM12Br . Les thermogrammes TGA sont montrés à la figure 3-1 (b), (c) et (d) respectivement pour $n = 22, 16$ et 10 . Ces données montrent que la stabilité du surfactant augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. En comparaison avec le SM12Br , le surfactant ayant la même longueur de chaîne moléculaire (ici le S22Br) commence à se décomposer presque à la même température que ce dernier.

L'observation du S22Br et S16Br frais au POM montre que les composés sont biréfringents (blanchâtre). Un passage à l'état liquide isotrope est observé proche de la limite de la température de décomposition des composés. La biréfringence ne réapparaît pas ou très peu au retour à la température ambiante (même après une semaine), vraisemblablement une conséquence d'une décomposition partielle. Avant l'isotropisation, les produits possèdent un aspect dur. Par contre, S10Br est biréfringent avec une multitude de couleurs (violet, jaune, orange, rouge, blanchâtre) à température ambiante. À température élevée (à partir de 134°C), il est mou avec une biréfringence vive, indiquant une phase cristalline liquide. À 137°C , le produit perd sa biréfringence et devient liquide fluide. C'est alors un passage d'une phase cristalline liquide à l'isotrope. Une texture homéotrope parsemée de bâtonnets plats allongés (blanchâtre) est obtenue vers 134°C lors du refroidissement de l'isotrope, et le produit reste mou. Un peu plus bas, le produit est dur avec une biréfringence par endroits.

Les thermogrammes DSC des trois surfactants sont montrés à la figure 3-2. Les températures et les enthalpies associées aux transitions sont présentées dans le tableau 3-2. Dans le but d'observer la transition d'isotropisation pour le S22Br et

le S16Br, l'analyse DSC dépasse leur température de début de décomposition, ce qui influence les données en refroidissement. Des balayages limités à une température nettement plus faible sont donc aussi effectués. Les trois surfactants montrent une transition d'enthalpie élevée, en chauffe ($\sim 80^{\circ}\text{C}$ pour $n = 22$ et 16 ; $\sim 55^{\circ}\text{C}$ pour $n = 10$) et en refroidissement, suivie de une ou de plusieurs transitions faibles. La température d'isotropisation est observée à haute température ($\sim 180\text{-}190^{\circ}\text{C}$) pour $n = 22$ et 16 , avec peu de sur-refroidissement. Un début de décomposition est indiqué par une chute accentuée de la ligne de base des thermogrammes autour de la température d'isotropisation et de cristallisation. Il est indiqué aussi par la transition à basse température pour le S16Br (refroidissement) qui est plus large que celle dans la courbe (b). Par contre, pour S22Br, la transition à basse température ne semble pas être affectée par ce début de décomposition. Les températures d'isotropisation concordent avec celles au POM. Le surfactant S10Br a trois transitions d'une intensité modérée après celle à 55°C ($T = 93^{\circ}\text{C} \rightarrow \Delta H = 8.4 \text{ J/g}$, $T = 111^{\circ}\text{C} \rightarrow \Delta H = 6.4 \text{ J/g}$, et $T = 130^{\circ}\text{C} \rightarrow \Delta H = 8.4 \text{ J/g}$), suivie d'une faible transition à 137°C . Cette dernière correspond à la transition d'isotropisation au POM, après la mésophase cristal liquide. Les transitions observées pour les trois surfactants sont assez reproductibles au deuxième et troisième balayage (les thermogrammes du deuxième balayage sont présentés en annexe (Annexe 3-2, 3-3, 3-4 respectivement pour $n = 22$, 16 et 10)).

Des profils de diffraction des rayons X, pris à différentes températures, sont présentés à la figure 3-5, 3-6 et 3-7 respectivement pour S22Br, S16Br et S10Br. Les distances de Bragg (épaisseurs lamellaires) associées aux réflexions, à température ambiante, pour chaque surfactant de même que leur longueur moléculaire sont présentées dans le tableau 3.3.

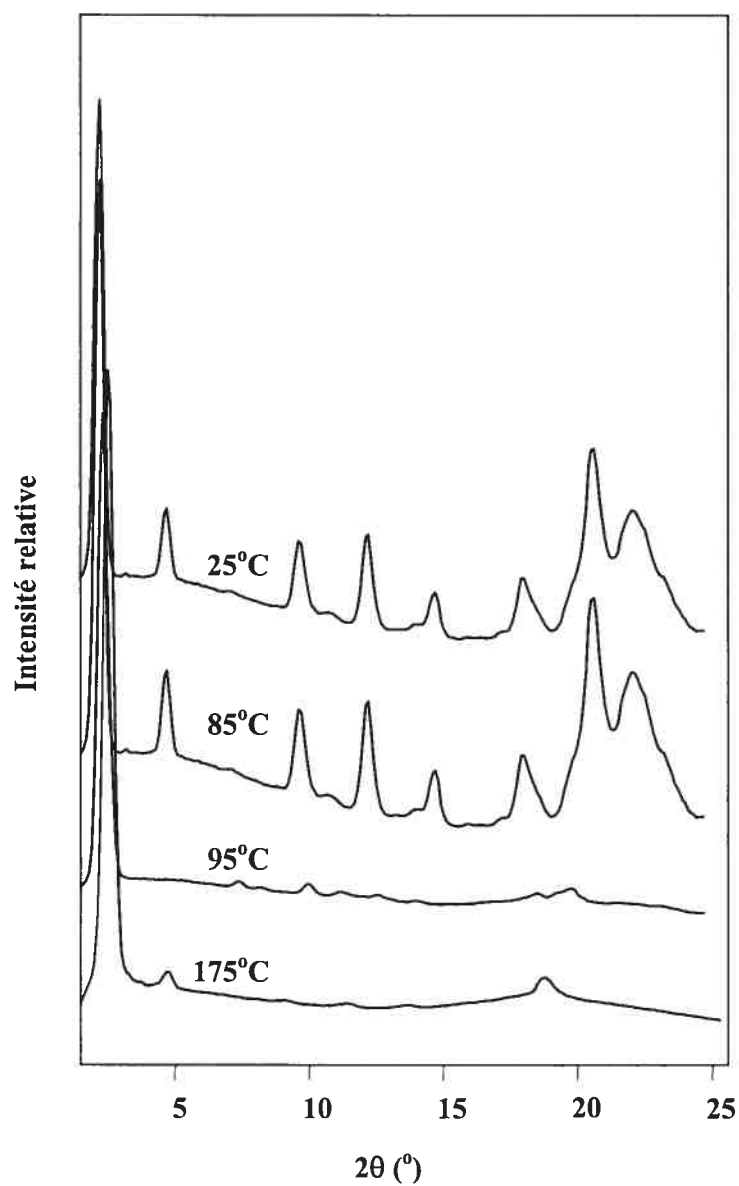


Figure 3-5 : Diffractogrammes des rayons X du surfactant S22Br obtenus en chauffe aux températures indiquées.

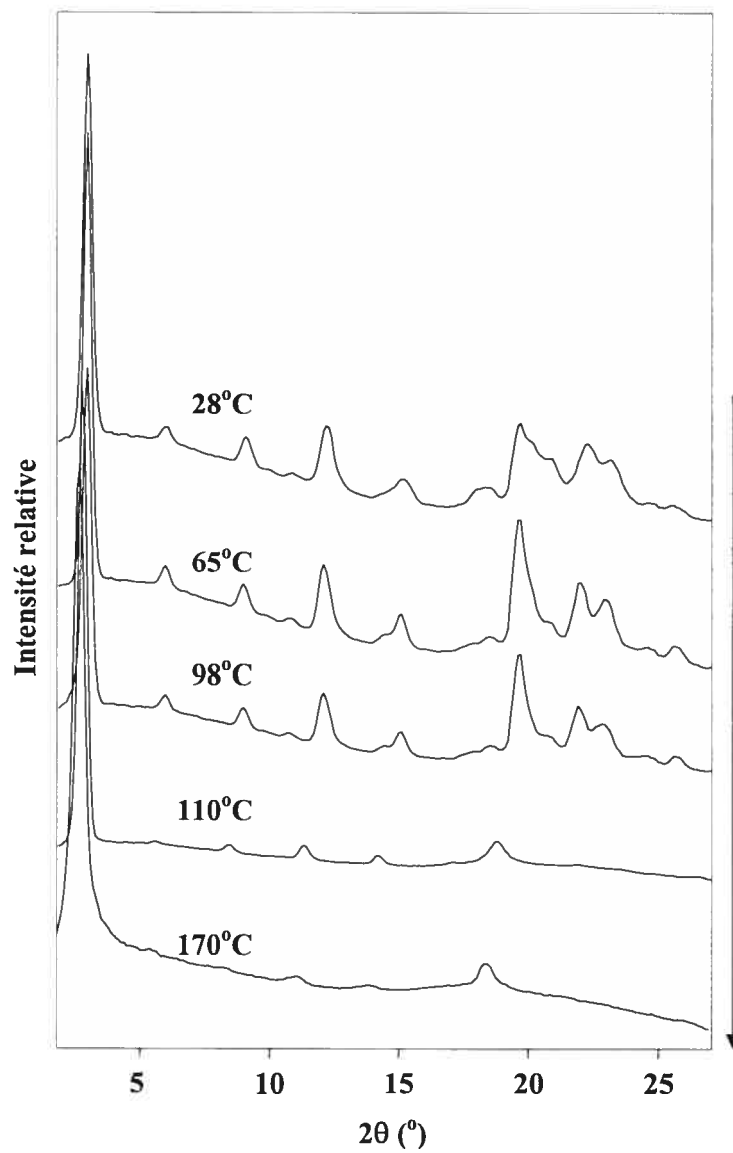


Figure 3-6 : Diffractogrammes des rayons X du surfactant S16Br obtenus en chauffe aux températures indiquées.

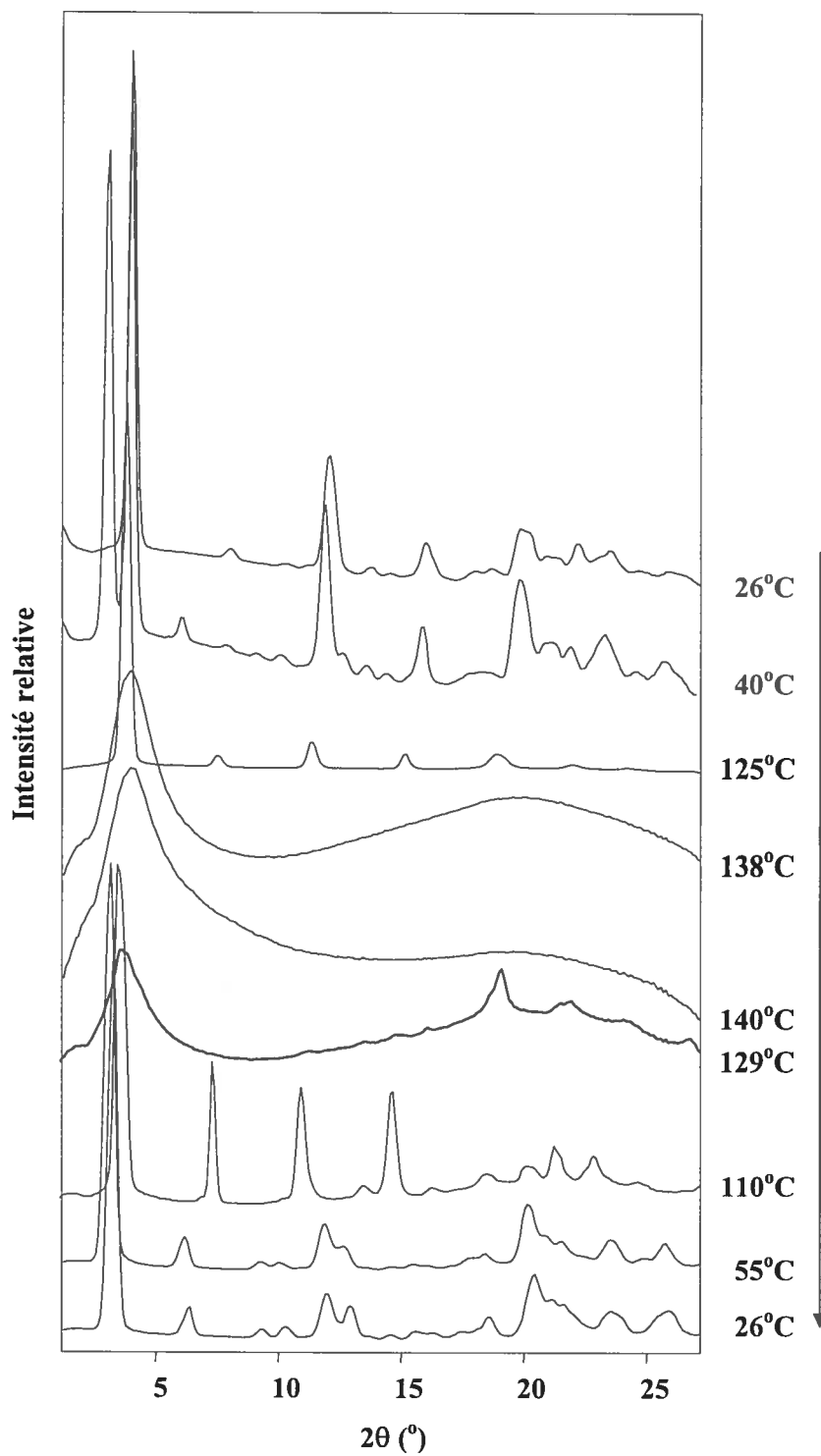


Figure 3-7 : Diffractogrammes des rayons X du surfactant S10Br obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).

En fait, la vraie température de l'échantillon peut être différente par quelques degrés de celle affichée. Pour les surfactants S22Br et S16Br à température ambiante, le profil aux grands angles indique une structure cristalline, alors qu'aux petits angles, on observe quatre pics étroits de réflexion, dont les réciproques des distances de Bragg (d_1, d_2, d_3, d_4) sont dans un rapport 1 : 2 : 3 : 4, indiquant ainsi une structure lamellaire. On remarque aussi que la valeur de $n \cdot d_n$, de chacun de ces surfactants, est presque identique à leur longueur moléculaire calculée (l_c), ce qui indique que les molécules de S22Br et S16Br sont en monocouche perpendiculaire dans la structure smectique.

Les profils de diffraction pris aux températures plus élevées montrent un changement important aux grands angles entre 85 et 95°C pour S22Br et entre 98 et 110°C pour S16Br, ainsi qu'un autre changement important avant 175°C pour S22Br, en accord avec les observations au DSC. Les premières réflexions aux petits angles du diffractogramme de S22Br à 175°C sont dans un rapport 1 : 2 : (3) : 4 : 5, où le chiffre entre parenthèses indique que la réflexion n'est pas visible. Les profils de S16Br à 110°C et 170°C présentent des réflexions aux petits angles avec un rapport de 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Pour ces deux surfactants, la distance de Bragg change peu avec la température, et correspond approximativement à la longueur moléculaire calculée (voir tableau 3.3). On en déduit que la structure est lamellaire en monocouche avant l'isotropisation. La seule réflexion, présente aux grands angles, indique que la phase avant isotropisation reste ordonnée (cristallin), possiblement de type smectique B (ordre intralamellaire hexagonal). L'espacement de Bragg correspondant est 4.8 Å

Le surfactant S10Br quant à lui (figure 3-7) présente, à température ambiante, un profil complexe comme ceux des autres surfactants. Aux grands

angles, la forme du profil indique une structure cristalline alors qu'aux petits angles on peut identifier quatre pics ayant des distances de Bragg réciproques dans un rapport 1 : 2 : 3 : 4. Aux températures plus élevées, on note des changements importants, notamment entre 26°C et 40°C et à 125°C, en accord avec les multiples transitions au DSC. Le profil à 125°C présente presque uniquement des réflexions qui sont dans un rapport 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Il est semblable à ceux du S22 et S16 respectivement à 175°C et 170°C. On pourrait aussi argumenter avec la réflexion faible à $2\theta = 18^\circ$ (4.7 Å), ce dernier pic coïncidant avec la cinquième réflexion (indiqué par sa plus grande largeur).

Au POM, on note vers cette température, une biréfringence intense avec un léger mouvement du produit suite à une légère force appliquée sur la lame en observation. La distance de Bragg associée à la première réflexion du profil à 26°C et à 125°C est égale à la longueur moléculaire calculée (l_c) de ce surfactant. Ainsi, les molécules de S10Br forment une monocouche dans la structure smectique. Le profil enregistré à 138°C et à 140°C présente une réflexion à base large et un halo diffus aux grands angles, avec une distance de Bragg toujours semblable à une longueur moléculaire, qui indiquent un état smectique A avec une faible longueur de cohérence ou un état isotrope.

Le refroidissement à partir de cette température montre un profil (à 129°C) semblable à celui à 138°C, mais avec des réflexions peu intenses sur le halo diffus aux grands angles, indiquant un début de cristallisation. À 110°C (refroidissement) et moins, on note deux profils cristallins différents. Le rapport 1 : 2 : 3 des réflexions aux petits angles et l'équivalence entre la distance de Bragg de la première réflexion et la longueur moléculaire de S10Br indiquent que ces structures cristallines sont toujours lamellaires monocouches.

3.2. Caractérisation des homocomplexes

3.2.1. Analyses élémentaires et stabilité thermique

Afin de confirmer l'élimination complète des contre-ions Na et Br après complexation des composantes, nous avons utilisé la technique de spectroscopie à énergie dispersive (EDS) décrite au chapitre 2. Rappelons que la spectroscopie à énergie dispersive n'est pas sensible à l'hydrogène et à d'autres éléments de masse atomique faible et que sa sensibilité est de 5%. Le produit recueilli pour chaque complexe a subi une dialyse, ce qui est censé éliminer les contre-ions Na et Br ou toute molécule SM12Br et SnBr non complexée. Pour un échange d'ions complet et une stoechiométrie équimolaire, on ne devrait détecter aucun Na et Br. De plus, la composition de chaque produit issu de la réaction de complexation est vérifiée par une analyse élémentaire du carbone (C), de l'hydrogène (H), de l'azote (N) et du soufre (S).

Les spectres issus de l'analyse EDS pour le SM12 / PSS sont présentés à la figure 3-8. Sur ces spectres, il est à noter, dans le produit avant dialyse, la présence d'ions Br en plus des éléments caractéristiques, carbone, soufre, oxygène et, après dialyse, l'absence de Br. L'absence d'ions Na avant la dialyse indique qu'ils ont été échangés au complet par le surfactomésogène et éliminés lors de la purification du produit. La présence d'ions Br avant la dialyse doit donc être liée à du SM12Br en excès (non complexé) dans le produit, et l'absence d'ions Br après la dialyse signifie que le SM12Br en excès est éliminé au cours du processus de dialyse. Les spectres EDS des complexes de S22 et S16 sont présentés en annexe (Annexe 3-5). Ils présentent les mêmes caractéristiques que ceux de SM12 / PSS. Par contre, le spectre EDS du complexe de S10 après dialyse (figure 3-9) présente

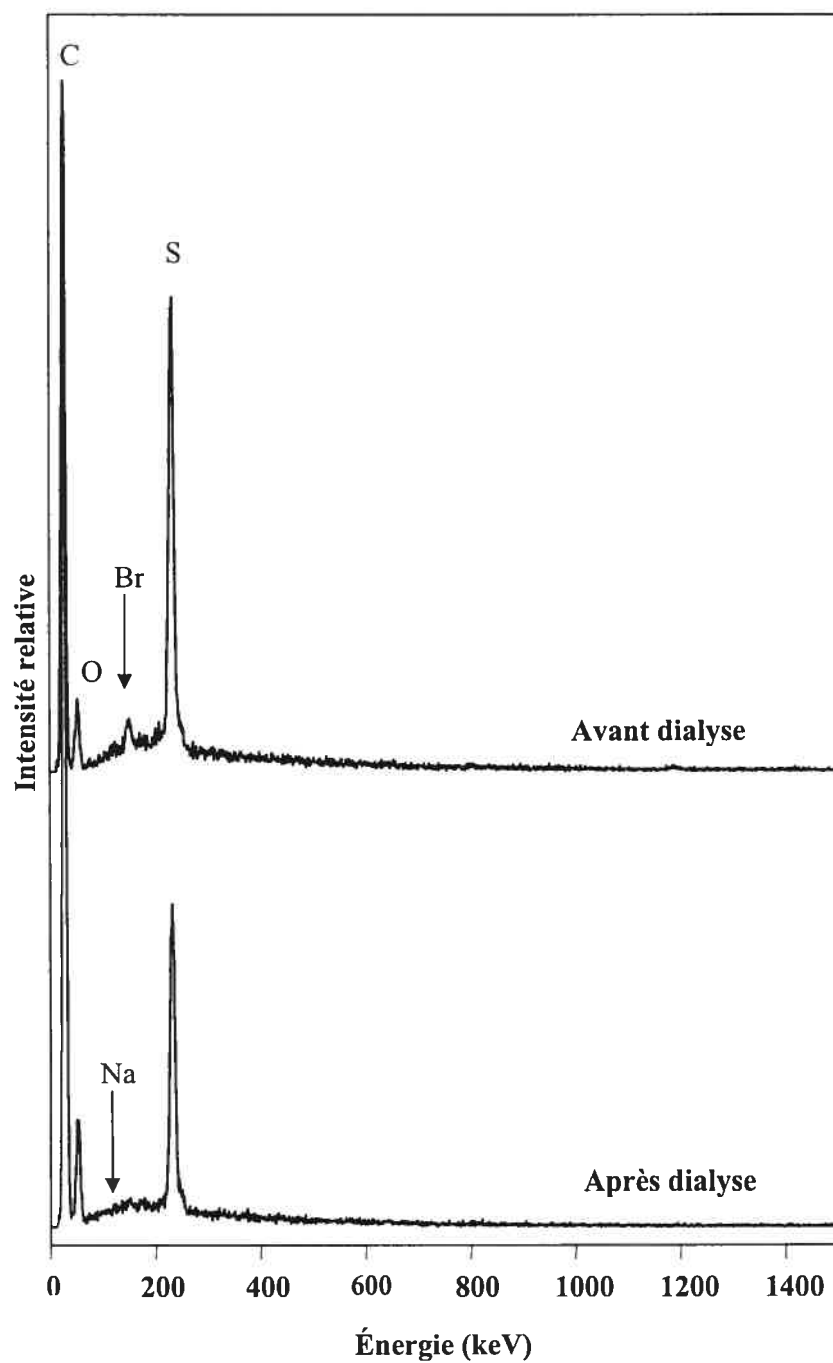


Figure 3-8 : Spectres EDS de l'homocomplexe SM12 / PSS (1 / 1).

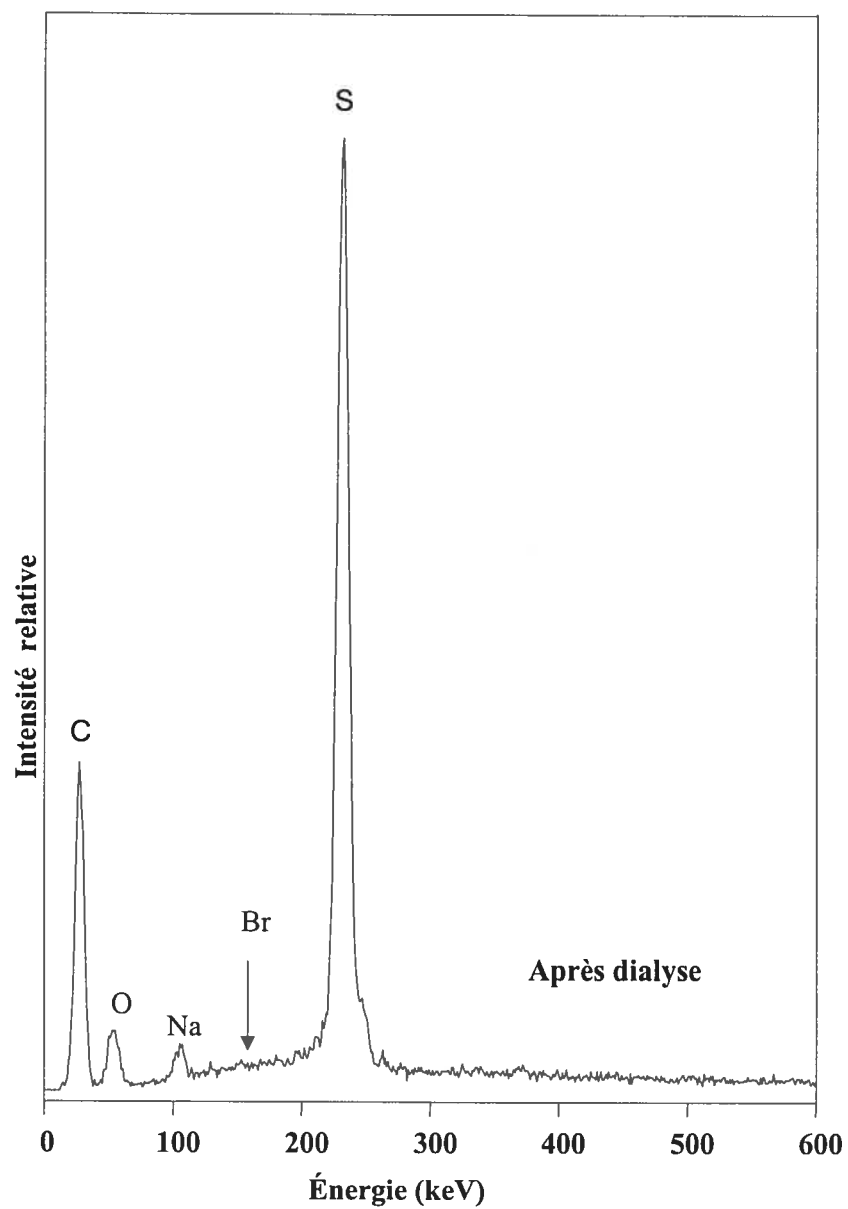


Figure 3-9 : Spectre EDS de l'homocomplexe S10 / PSS (1 / 1).

le contre-ion Na mais pas le Br ce qui suggère une complexation incomplète qui sera discutée plus loin.

L'analyse élémentaire des complexes de SM12 et Sn ($n = 22$ et 16) dialysés est présentée dans le tableau 3.4. Les valeurs obtenues expérimentalement sont presque identiques aux valeurs calculées sauf dans certains cas pour le soufre et l'hydrogène. L'écart au niveau de l'hydrogène (complexes avec SM12 et S22) se trouve dans l'intervalle de l'erreur expérimentale (considérée comme 1 % d'écart entre les deux valeurs). L'écart du soufre (complexe avec S22) pourrait être attribué à une mauvaise oxydation du SO_3^- . En conclusion, l'analyse élémentaire indique dans son ensemble des pourcentages concordants assez bien avec les pourcentages calculés. Combiné avec le fait que l'analyse EDS ne révèle pas la présence d'ions Na ni de Br après dialyse, nous pouvons conclure que la complexation a eu lieu et est stoechiométrique pour ces deux complexes.

Quant au complexe de S10, l'analyse élémentaire (tableau 3.4) indique bien la présence de l'azote (N) qui ne peut provenir que du surfactant S10 complexé étant donnée l'absence d'ions Br sur le spectre EDS. Le pourcentage de N trouvé dans le complexe est inférieur à celui calculé (un écart de 0.52) [pour les autres homocomplexes l'écart entre les valeurs calculées et trouvées se situe entre 0.02 et 0.04], ce qui est cohérent avec une complexation incomplète. Des homocomplexes de S10 faits avec une augmentation d'équivalence de S10Br (soit 1.5 et 2 équivalents) dans le milieu réactionnel ont donné les mêmes spectres EDS (Annexe 3-6) que celui du S10 / PSS (1 / 1); cela indique que même avec un excès important de S10Br, la complexation est incomplète. La complexation incomplète

Tableau 3.4 : Analyse élémentaire des homocomplexes SM12 / PSS et Sn / PSS (n = 22, 16, 10).

Échantillon	Formule empirique	%C		%H		%N		%S	
		calculé	mesuré	calculé	mesuré	calculé	mesuré	calculé	mesuré
SM12 / PSS	$C_{39}H_{57}O_5NS$	71.8	71.3	8.8	9.4	2.15	2.13	4.92	4.60
S22 / PSS	$C_{36}H_{67}O_3NS$ $C_{36}H_{67}O_3NS.(H_2O)_{0.5}$	72.8 71.7	71.8	11.4 11.4	12.3	2.36 2.32	2.36	5.40 5.31	4.05
S16 / PSS	$C_{30}H_{55}O_3NS$	70.7	70.7	10.9	11.1	2.75	2.71	6.29	6.02
S10 / PSS	$C_{24}H_{43}O_3NS$ $C_{24}H_{43}O_3NS.H_2O$	67.7 65.0	63.0	10.1 10.2	9.7	3.29 3.16	2.77	7.53 7.23	7.45

obtenue pour ce surfactant est probablement due à la longueur très courte de la chaîne alkyle du surfactant, tel qu'exposé dans le paragraphe suivant.

Thalberg et coll. [7] ont étudié une série de surfactants ayant différentes longueurs de chaînes d'hydrocarbure (possédant une tête ammonium) complexé à l'hyaluronane (polyélectrolyte avec une fonction carboxylate). Ils ont constaté que le surfactant se complexe à l'hyaluronane seulement pour les surfactants dont la chaîne hydrocarbure est strictement supérieure à dix. Ils expliquent que leur mise en commun occasionne la libération de leur contre ion respectif conduisant ainsi à une augmentation d'entropie dans le milieu réactionnel, ce qui favorise la complexation des surfactants au polyélectrolyte. Par contre, pour les surfactants courts — ici ceux avec une longueur de chaîne hydrocarbure inférieur ou égal à dix — l'augmentation en entropie n'est plus suffisante et c'est plutôt la formation de micelles libres qui est énergétiquement favorisée par rapport à leur fixation au polyélectrolyte. Dans une complexation ionique, la densité de charge du polyélectrolyte est un facteur important. Une forte densité de charge conduit à une interaction forte entre ce dernier et un surfactant de charge opposée [7(b), 8]. La densité de charge de notre polyélectrolyte [poly(4-styrène sulfonate) de sodium] étant plus élevée que celle de l'hyaluronane (étudié par Thalberg et coll.), cela pourrait expliquer une certaine complexation entre notre polyélectrolyte et notre surfactant à 10 unités de carbone. D'où l'observation d'une complexation partielle révélée par les analyses EDS et élémentaire.

Nous avons estimé le pourcentage de complexation à environ 93 %. Ce pourcentage est déterminé par rapport au pourcentage de carbone si tous les sites sulfonés sont complexés (%C calculé) et au pourcentage de carbone trouvé expérimentalement. Le tableau 3.5 présente une comparaison des pourcentages

des autres éléments sauf pour le soufre. Pour 93 % de complexation, le pourcentage de carbone, d'hydrogène et d'azote se rapproche du pourcentage expérimental. Bien que la complexation soit incomplète, nous avons caractérisé ce complexe comme les autres.

Tableau 3.5 : Comparaison du pourcentage de complexation de S10 / PSS.

Pourcentage de complexation (%)	%C	%H	%N
100	67.7	10.2	3.28
93	62.9	9.49	3.05
% expérimental	63.0	9.67	2.77

La stabilité des complexes est établie par TGA. Les thermogrammes enregistrés sont présentés à la figure 3-1 et les températures de dégradation dans le tableau 3.1. On note une augmentation de la stabilité des petites molécules lorsqu'elles sont complexées au PSS cependant très peu pour le S22Br. Cette augmentation est probablement causée par l'interaction ionique du nouveau contre-ion SO_3^- (force élevée de l'interaction). Une augmentation de stabilité pour un surfactomésogène avec un groupe azo, dans une telle complexation, est aussi rapportée par Tibirna [5]. Kharas et coll. ont aussi rapporté cet effet de stabilité pour un complexe avec un surfactant amphiphile [9]. De plus, on remarque que la stabilité des complexes avec SnBr augmente avec la diminution de la chaîne alkyle, et le complexe du SM12 possède une stabilité entre celles du S16 / PSS et du S10 / PSS.

3.2.2. Analyses thermiques des homocomplexes

3.2.2.1. Homocomplexe SM12 / PSS (1 / 1)

La microscopie optique polarisée montre que SM12 / PSS est biréfringent à la température ambiante. Lorsque la température est augmentée vers 130°C à une vitesse de 10°C/min, SM12 / PSS devient graduellement mou. À la suite de l'application d'une légère force sur le dessus de la lamelle couvre-objet ($T = 130\text{--}135^\circ\text{C}$), la biréfringence est plus nette que celle observée à température ambiante. Vers 148°C, SM12 / PSS devient noir et encore plus mou. Il s'agit du passage d'une mésophase peu ordonnée à une phase liquide isotrope (désordonnée). Le refroidissement du produit de cet état liquide isotrope vers la température ambiante à la même vitesse qu'en chauffe, montre la réapparition de la biréfringence vers 147°C. À cette température, le composé est toujours mou et visqueux, cette transition est donc la réapparition de la mésophase peu ordonnée. Le complexe devient moins mou à partir de 130°C en refroidissement. Ces observations au POM sont réversibles, mais les textures obtenues ne permettent pas de déduire le type de mésophase obtenue.

Les thermogrammes enregistrés sur du produit frais pour l'analyse DSC en chauffe et en refroidissement sont présentés à la figure 3-10. Les températures associées aux transitions obtenues et leurs enthalpies respectives sont montrées au tableau 3.6. Le thermogramme endothermique présente deux transitions, une de second ordre et l'autre de premier ordre. La transition de second ordre est une transition vitreuse qui n'est pas visible au POM. La deuxième transition apparaît à une température où le complexe passe à l'état liquide isotrope au POM et représente donc la température d'isotropisation à partir d'une mésophase.

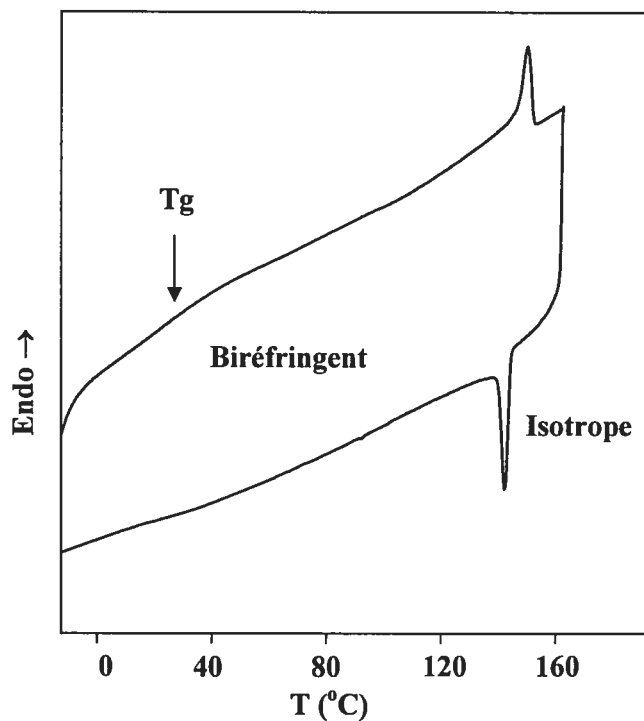


Figure 3-10 : Thermogrammes DSC de l'homocomplexe SM12 / PSS

Tableau 3.6 : Données thermiques obtenues par DSC pour les homocomplexes
(données en italique sont celles du refroidissement).

Échantillon	T_g (°C)	ΔC_p (J/g °C)	T_1 (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_{iso} (°C)	ΔH_{iso} (J/g)
SM12 / PSS	~20	-0.2	-	-	147 <i>140</i>	7.5 <i>-9.5</i>
S22 / PSS	-	-	45 <i>38</i>	42 <i>-31</i>	> 190	-
S16 / PSS	~120	-	-	-	> 220	-
S10 / PSS	~130	-	-	-	> 210	-

T_g : transition vitreuse.

ΔC_p : capacité calorifique.

T_1 : première transition importante.

ΔH_1 : enthalpie de la première transition importante

T_{iso} : température d'isotropisation

ΔH_{iso} : enthalpie d'isotropisation

Le refroidissement montre une transition exothermique presque à la même température que celle où le complexe devient biréfringent au POM et donc représente le retour à la mésophase observée au cours de la chauffe. La transition exothermique présente un sur-refroidissement de 10°C par rapport à la transition endothermique qui est également notée au POM. Les transitions ainsi obtenues sont réversibles.

3.2.2.2. Homocomplexe S22 / PSS (1 / 1)

L'observation de S22 / PSS (frais) au POM montre qu'il est biréfringent à la température ambiante. Le complexe avec un aspect dur à température ambiante devient graduellement mou visqueux à partir de 130°C avec une biréfringence plus ou moins nette à partir de 177°C. La viscosité diminue, de même que la biréfringence au-delà de 210°C.

L'analyse DSC sur le produit frais donne les thermogrammes présentés à la figure 3-11. Les deux thermogrammes (chauffe et refroidissement) présentent une transition relativement large et d'enthalpie importante un peu au-dessus de la température ambiante et présentant un sur-refroidissement faible (tableau 3.6). On ne détecte pas une transition vitreuse sur le thermogramme DSC. Physiquement, le composé est encore dur au-dessus de la transition obtenue au DSC (au POM, l'échantillon est dur jusqu'en dessous de 130°C).

3.2.2.3. Homocomplexe S16 / PSS (1 / 1)

L'observation du S16 / PSS frais au POM montre qu'il est dur et biréfringent à la température ambiante. Sous l'effet d'une augmentation de température à une vitesse de 10°C/min, le complexe devient progressivement liquide et la biréfringence est nette au-dessus de 130°C. Ensuite, l'intensité de la

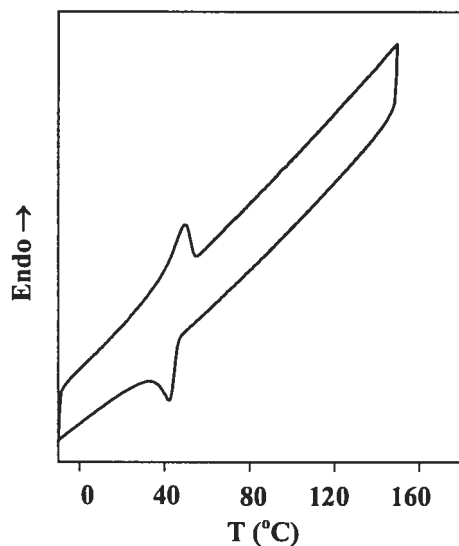


Figure 3-11 : Thermogrammes DSC de l'homocomplexe S22 / PSS.

biréfringence diminue graduellement jusqu'à la dégradation.

Les thermogrammes DSC enregistrés (figure 3-12) ne présentent aucune transition de premier ordre, mais une transition vitreuse est soupçonnée vers 120°C. Par contre, le complexe semble un peu ramolli vers 140°C, ce qui est cohérent avec une transition vitreuse moins élevée. Il n'est peut-être pas visible sur le thermogramme dû à la très grande étendue de la T_g accompagnée d'un ΔC_p trop petit.

3.2.2.3. Homocomplexe S10 / PSS (1 / 1)

L'observation du homocomplexe, S10 / PSS, au POM montre que ce dernier est faiblement biréfringent (blanchâtre) et a un aspect fibreux. L'aspect fibreux est lié au fait que le complexe a été récupéré par séchage à basse température (lyophilisation, voir chapitre 2).

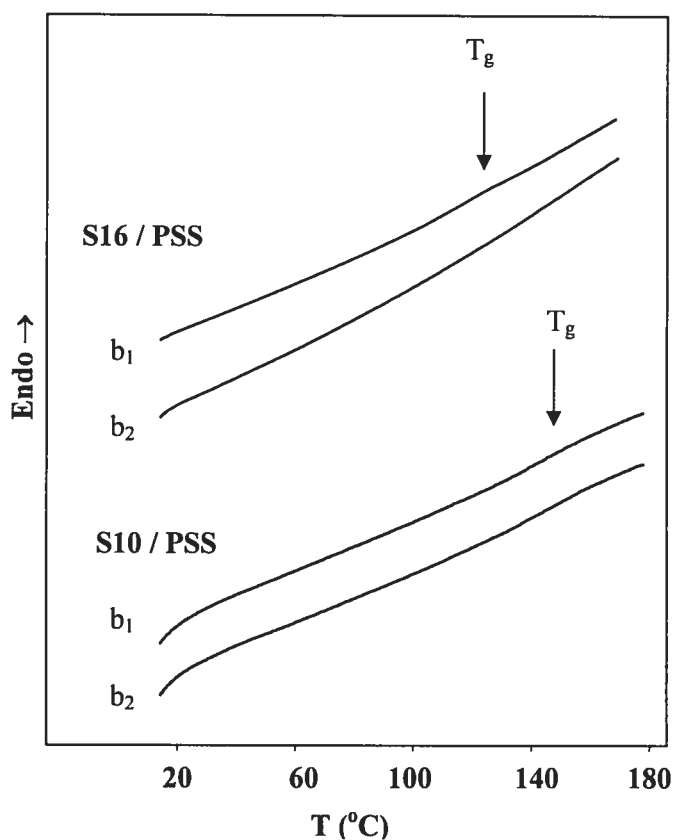


Figure 3-12 : Thermogrammes DSC en chauffe des homocomplexes S16 / PSS et S10 / PSS (b_1 = balayage 1, b_2 = balayage 2); vitesse de balayage = $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Il présente une viscosité très élevée avec perte graduelle de biréfringence vers 187°C . À cette température, le produit est encore très visqueux. Aucun retour de biréfringence nette au cours du refroidissement n'est observé même après application d'une petite force sur la lamelle, ni par exemple une semaine plus tard. L'absence de biréfringence au cours du refroidissement n'est pas liée à une décomposition d'après la courbe TGA (complexe décompose à partir de 261°C).

En DSC, comme pour le complexe S16 / PSS, aucune transition de premier ordre n'est obtenue dans le domaine de stabilité du S10 / PSS (figure 3-12).. Mais une transition vitreuse large avec un saut de capacité calorifique faible semble être

présente vers 130°C. Comme pour le S16 / PSS, la largeur et la faiblesse de cette transition pourraient être liées à la viscosité très élevée observée au POM. Pour le complexe formé avec deux équivalents de S10Br mis en présence lors de la préparation (mais dont l'excès est éliminé lors de la dialyse), la transition vitreuse est plus visible et apparaît vers la même température (Annexe 3-7).

Un parcours de la littérature sur d'autres études des complexes polyélectrolytes / surfactants de charge opposée indique que l'absence de transition de premier ordre est liée à la longueur des chaînes alkyles des surfactants. Par exemple, l'absence de phase ordonnée est également révélée par Dreja et coll. pour des complexes faits de poly(4-styrène sulfonate) de sodium et de surfactants (avec un groupement fonctionnel ammonium) de longueurs de chaînes variant entre 16 et 8 carbones [13]. Plusieurs chercheurs ont signalé qu'une phase cristalline est observée uniquement pour des complexes avec des surfactants ayant des chaînes alkyles suffisamment longues (à partir de 16 groupements méthylène) [9, 10, 11, 12]. Dans ces cas, ce sont les bouts de chaînes qui engendrent l'organisation cristalline puisqu'elles sont alors suffisamment loin de la liaison ionique et la chaîne polymère pour pouvoir cristalliser.

3.2.3. Analyses structurales des homocomplexes

3.2.3.1. Homocomplexe SM12 / PSS

Pour déterminer la nature des phases présentes dans le complexe, la technique de diffraction rayons X est utilisée. Les profils, pris à différentes températures, sont rapportés à la figure 3-13(a). La figure 3-13(b) montre des profils pris à plusieurs températures entre la température ambiante et 148°C en

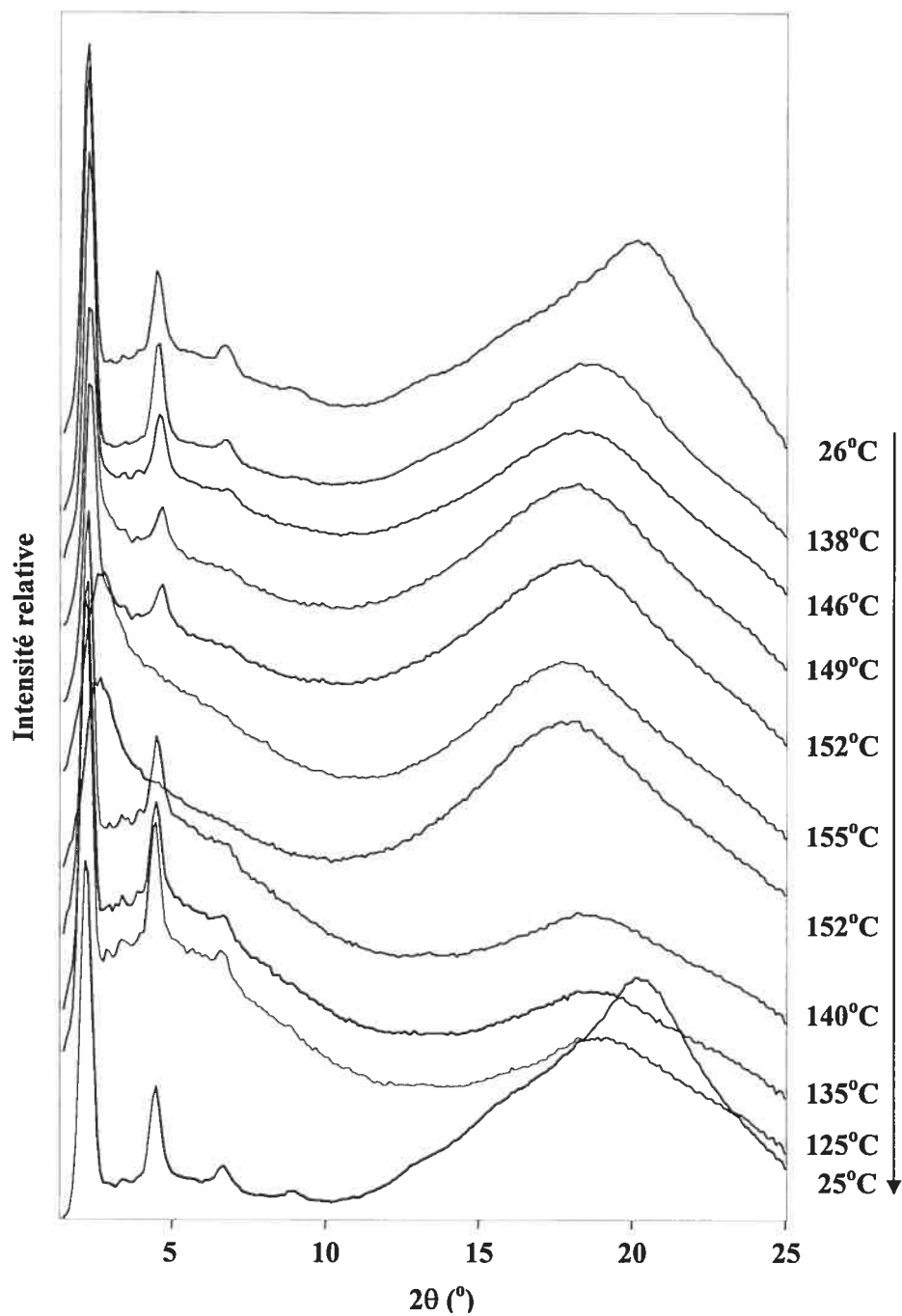


Figure 3-13(a) : Diffractogrammes des rayons X du complexe entre le SM12 et le PSS, obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).

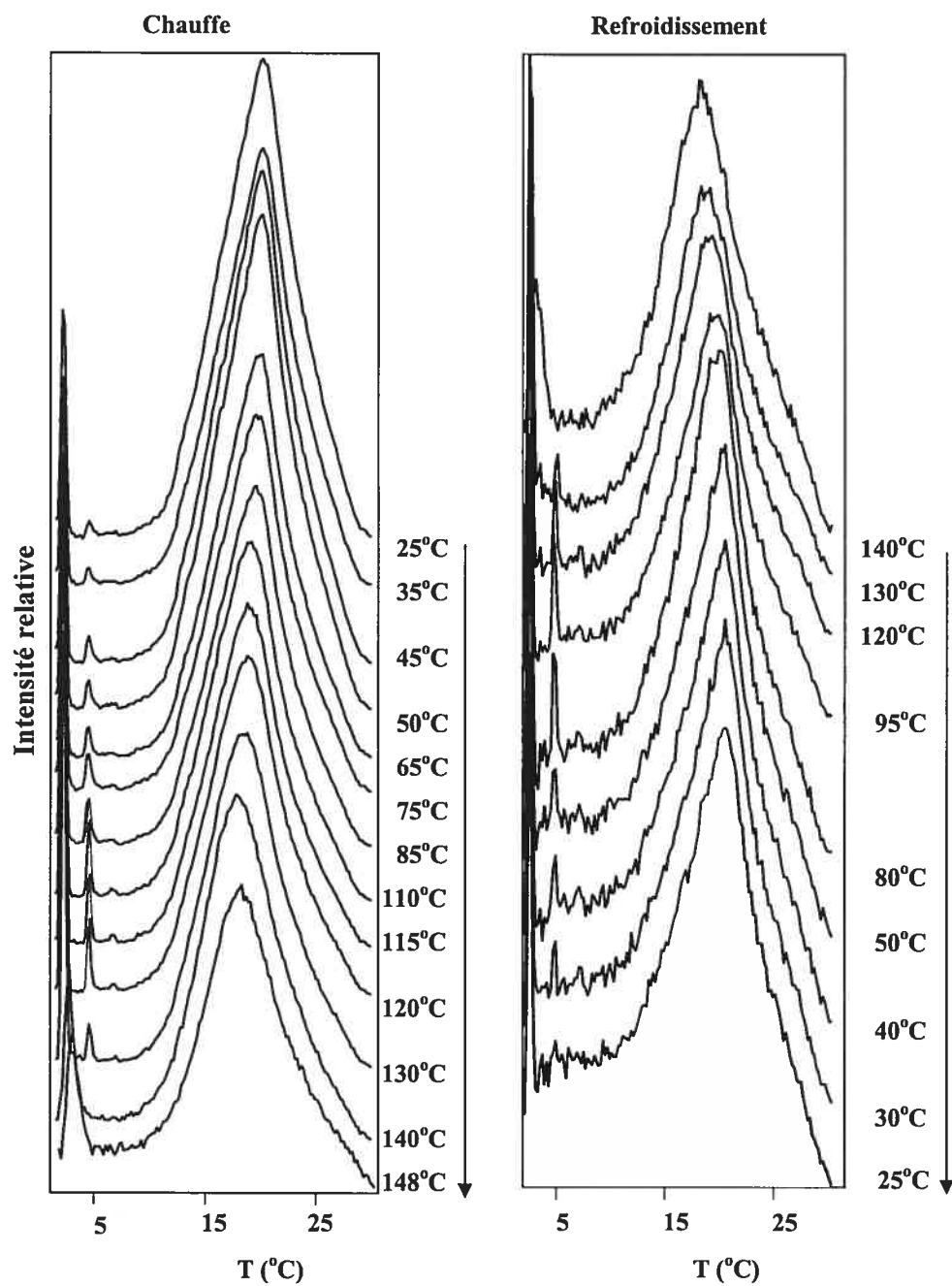


Figure 3-13(b) : Diffractogrammes des rayons X du complexe entre le SM12 et le PSS, obtenus à différentes températures, montrant l'évolution de l'asymétrie du halo aux grands angles (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).

chauffage et entre 140°C et la température ambiante en refroidissement. Le diffractogramme obtenu à température ambiante (figure 3-13(a)) présente aux petits angles quatre réflexions étroites centrées respectivement à 2.27°, 4.57°, 6.81° et 9.03° (en 2 θ). Les distances de Bragg (d) sont rapportées dans le tableau 3.7 (pour les autres températures étudiées, voir tableau 3-8 en annexe). Leurs réciproques sont dans un rapport 1 : 2 : 3 : 4, indiquant la présence d'une phase lamellaire. L'intensité de ces réflexions diminue avec le degré d'ordre. L'épaisseur lamellaire moyenne (39 Å, valeur moyenne obtenue en multipliant l'épaisseur de chaque réflexion par l'ordre, n) est similaire à la longueur moléculaire estimée pour une unité monomère ($l_c = 39.5$ Å) de SM12 / PSS (figure 3-14), ce qui indique que la structure lamellaire est une mésophase orthogonale en simple couche.

Un halo diffus et asymétrique aux grands angles est aussi présent dans ce profil. Ce halo correspond à une distance de 4.4 Å. Cette distance est attribuée à l'espacement moyen entre les chaînes latérales. L'absence de pics étroits dans cette région indique qu'aucun ordre cristallin clair n'est présent. Par contre, l'asymétrie du halo indique une certaine tendance à un ordre quelconque.

Les profils enregistrés à plus haute température ne montrent pas de changements significatifs aux petits angles jusqu'à l'approche de la température de la transition observée au POM et au DSC. Aux grands angles, le déplacement du halo diffus vers des angles plus petits ($2\theta = 18.4^\circ$ à 138°C \rightarrow 4.83 Å) est noté et le halo est maintenant symétrique. D'après la figure 3-13(b), on note que l'asymétrie du halo diminue graduellement jusqu'à 120°C. Au-delà de cette température le halo devient symétrique. Ces profils sont une signature d'une phase lamellaire désordonnée de type smectique A monocouche.

Tableau 3.7 : Distances de Bragg (d_n , d_w) déterminées à partir des diffractogrammes des rayons X (température ambiante) et longueurs moléculaires calculées (l_c) des homocomplexes dans une conformation étendue.

Échantillon	l_c (Å)	T (°C)	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	d_4 (Å)	d_w (Å)
SM12 / PSS	39.4	26 ^c 25 ^r	38.8 39.2	19.3 19.6	13.0 13.1	9.8 9.8	4.41 4.38
S22 / PSS	41.8	30 ^c 27 ^r	44.6 40.1	21.3 20.2	- 10.3	-	4.22 4.21
S16 / PSS	34.0	26 ^c 95 ^c	36.4 35.9	-	-	-	4.75 4.74
S10 / PSS	26.3	26 ^c 26 ^r	24.4 24.2	-	-	-	4.73 4.86

^c: chauffe

^r : refroidissement

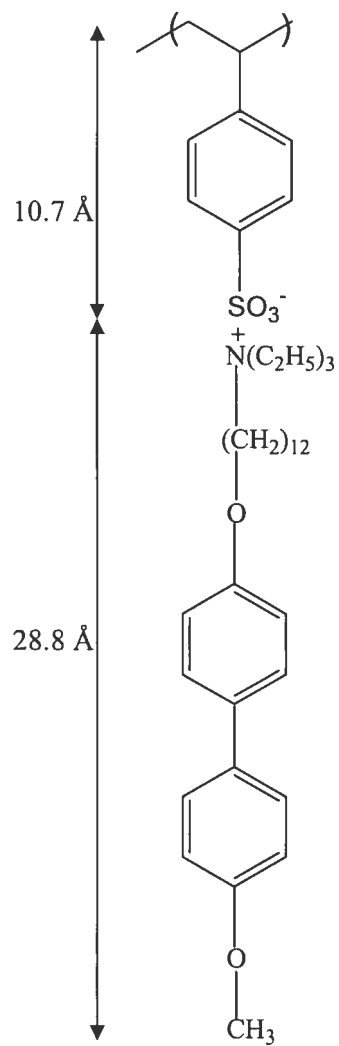


Figure 3-14 : Structure moléculaire d'une unité monomère de l'homocomplexe

SM12 / PSS.

Les profils enregistrés à 152°C et à 155°C en chauffe reflètent la phase isotrope avec une diminution nette de l'intensité de la réflexion de premier ordre aux petits angles et d'un halo diffus proche de 17.8° (en 2 θ). Le refroidissement du produit de l'état liquide isotrope montre une réversibilité des profils et le sur-refroidissement observé au POM et au DSC. L'asymétrie du halo réapparaît nettement à partir de 95°C. Les distances de Bragg associées aux réflexions et au halo à température ambiante après refroidissement sont présentées dans le tableau 3.7. Les résultats ressemblent à ceux obtenus pour ce complexe par Tork [1, 2].

La phase cristalline liquide présente pour ce complexe est observée souvent pour des complexes ioniques impliquant des composants de nature non cristalline liquide (polymère amorphe et petite molécule cristalline). Des complexes de ce genre sont également rapportés par Tibirna et coll. (surfactomésogènes avec groupe azo) [4]. Des complexes obtenus par transfert de proton, entre homopolymère amorphe comportant un groupement acide carboxylique ou acide sulfonique et un mésogène fonctionnalisé par une amine tertiaire (cristallin), présentent des caractéristiques cristallines liquides semblables, mais de type smectique A bicouche ou bicouche partielle [2, 3, 14]. Des complexes impliquant un polyélectrolyte amorphe et une petite molécule fonctionnalisée ayant des propriétés cristallines liquides ont été étudiés par Ujiie et coll. [15, 16].

3.2.3.2. Homocomplexe S22 / PSS

Les profils de diffraction des rayons X à différentes températures pour le complexe S22 / PSS sont présentés à la figure 3-15. À 30°C, le diffractogramme

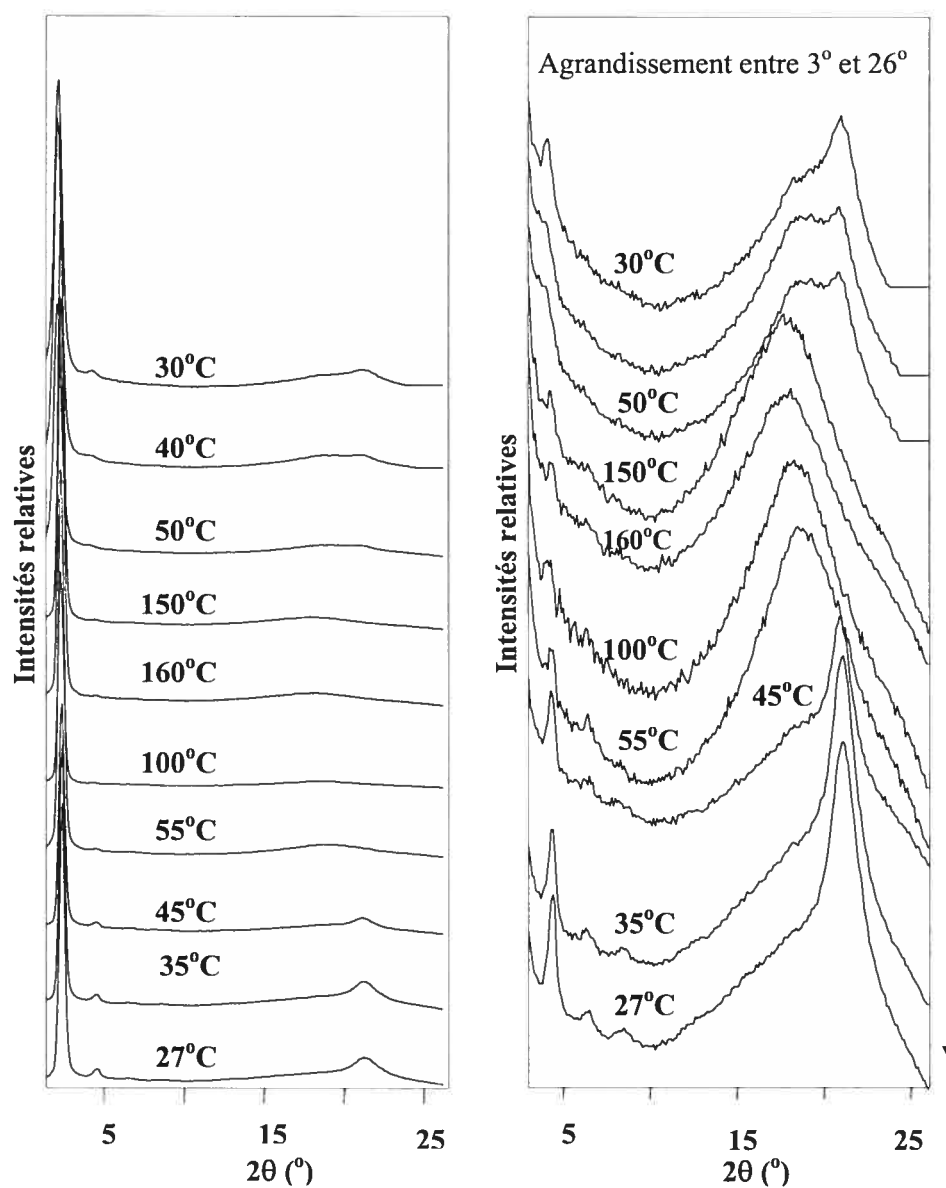


Figure 3-15 : Diffractogrammes des rayons X du complexe entre le surfactant S22 et le PSS, obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).

enregistré présente aux petits angles deux réflexions (l'une intense et l'autre faible), centrées respectivement à 1.92° et 4.15° (en 2θ). Aux grands angles, un halo diffus vers 21° surmonté d'une réflexion étroite est observé. Ce profil indique que le complexe possède une structure ayant à la fois un certain ordre et désordre. La distance de Bragg associée à chacune des réflexions à température ambiante (aux petits et grands angles) est consignée dans le tableau 3.7 (pour les autres températures étudiées, voir tableau 3-9 en annexe). La comparaison des épaisseurs liées aux réflexions des petits angles montre qu'elles sont dans un rapport de 1 : 2. Ce rapport est cohérent avec une phase lamellaire. De plus, l'épaisseur de la réflexion de premier ordre ($d_1 = 44.6 \text{ \AA}$) a une valeur semblable à la longueur moléculaire d'une unité monomère ($l_c = 41.8 \text{ \AA}$) de S22 / PSS (figure 3-16), ce qui indique que la structure lamellaire est en monocouche.

Les diffractogrammes pris à 40 et 50°C montrent que la réflexion surmontant le halo diffus disparaît à la température correspondant à la transition observée en DSC. Le profil enregistré à 150°C montre uniquement aux grands angles un halo diffus qui est déplacé plus vers les petits angles ($2\theta = 17.7 \rightarrow 5.0 \text{ \AA}$). Aux petits angles, les deux réflexions sont encore présentes avec une très faible intensité de la deuxième. Ce profil et l'aspect mou visqueux, mais biréfringent, du complexe au POM vers cette température indiquent la présence d'une mésophase désordonnée. Cette mésophase est une mésophase orthogonale en simple couche, c'est-à-dire une phase smectique A (SmA) en monocouche.

En refroidissant le complexe avant sa température de décomposition, on remarque une réversibilité des transitions. Par exemple, entre 55 et 45°C , on note la réapparition de la réflexion surmontant le halo.

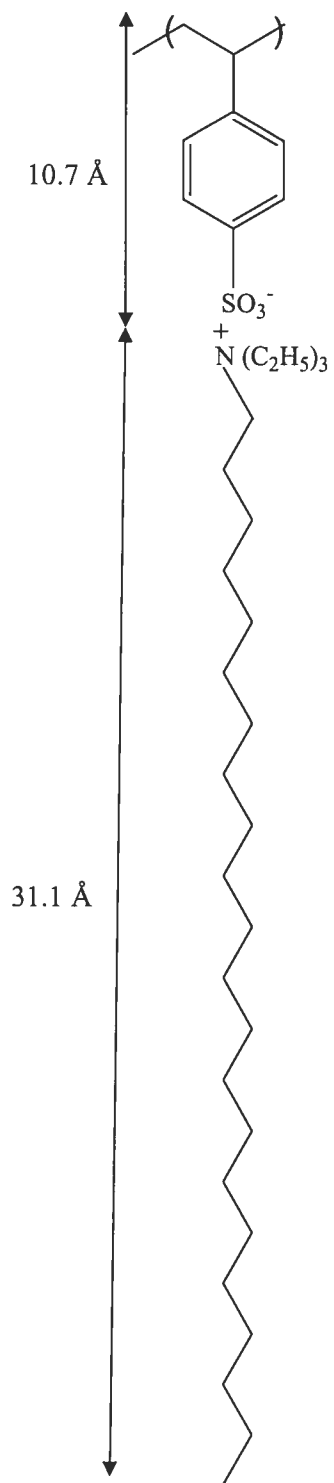


Figure 3-16 : Structure moléculaire d'une unité monomère de l'homocomplexe

S22 / PSS.

Le diffractogramme après refroidissement complet du complexe montre un profil plus défini que celui obtenu avant la chauffe, et la réflexion surmontant le halo diffus est plus prononcée. De plus, des réflexions d'ordres supérieurs sont également présentes (leur distance de Bragg est présentée dans le tableau 3.7).

D'après le profil du diffractogramme enregistré à 27°C (refroidissement), nous pouvons conclure qu'il s'agit d'une mésophase hexagonale en monocouche, autrement dit, d'une phase smectique B (SmB) en monocouche. De telles structures sont rapportées par Ponomarenko et coll. [10], par Tsiourvas et coll. [17] et par Bazuin et coll. [18] pour des complexes ioniques à chaînes latérales de longueur suffisamment élevée.

Il est bien connu que les polymères à chaînes latérales présentent une cristallinité si et seulement si les chaînes latérales sont suffisamment longues afin de se libérer des contraintes imposées par le squelette polymère (c'est-à-dire découplées de la chaîne principale de polymère). Cette libération entraîne une cristallisation des bouts de chaîne. Cette cristallisation est bien observée pour les chaînes latérales rattachées aux polymères par liaisons covalentes ou non covalentes [18]. La cristallisation se manifeste surtout par l'apparition de une ou plusieurs réflexions surmontant le halo amorphe aux grands angles en diffraction des rayons X.

3.2.3.3. Homocomplexe S16 / PSS

Les diffractogrammes des rayons X enregistrés à différentes températures du complexe, S16 / PSS sont rapportés à la figure 3-17. Le profil à température ambiante (26°C) présente une réflexion intense et relativement étroite aux petits

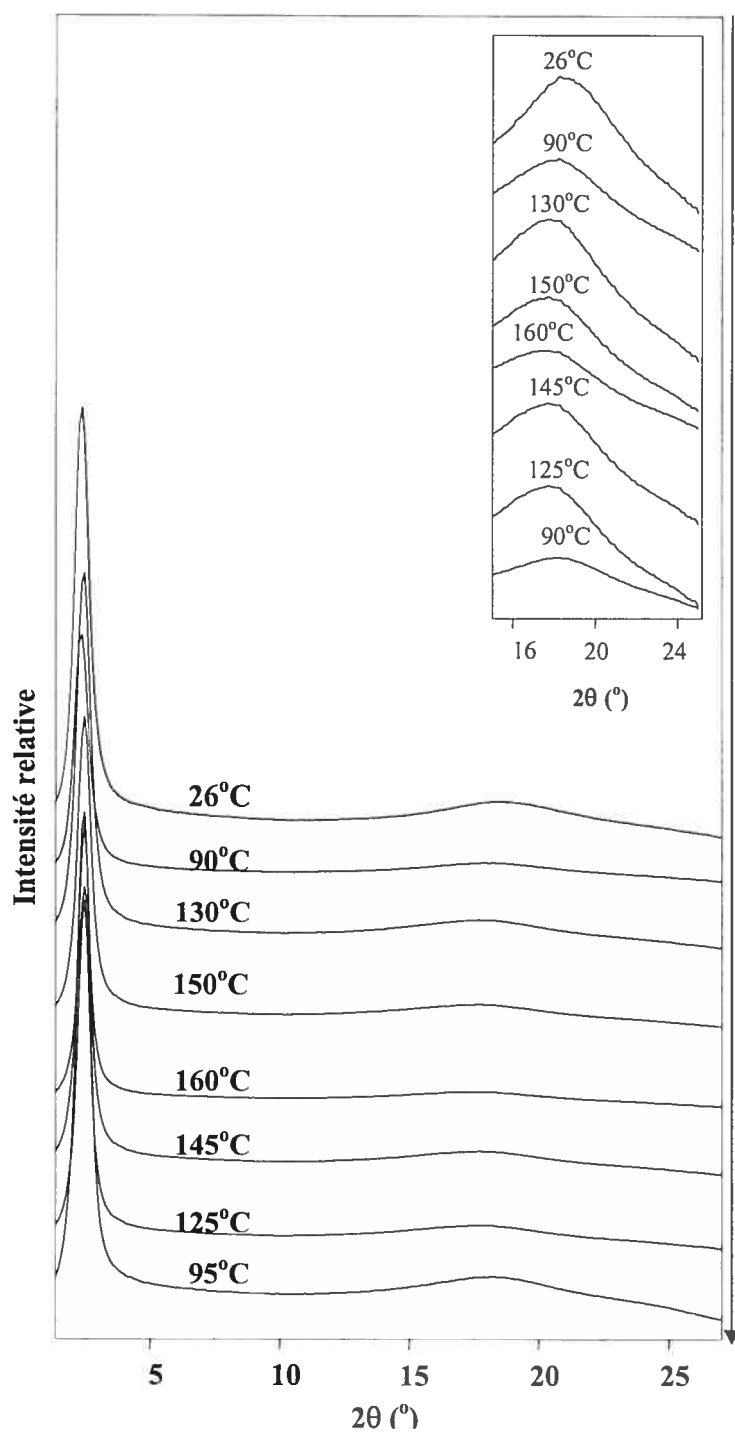


Figure 3-17 : Diffractogrammes des rayons X, du complexe entre le surfactant S16Br et le PSS, obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).

angles et un halo diffus aux grands angles. Les diffractogrammes enregistrés à plus haute température maintiennent le même profil. On observe une diminution graduelle de l'intensité de la réflexion aux petits angles et un déplacement graduel du halo diffus vers les angles plus faibles.

Ces changements sont associés à une augmentation de désordre dans le complexe, ce qui est en accord avec la diminution graduelle de biréfringence et de viscosité observée au POM jusqu'à la température de décomposition. Le refroidissement du capillaire montre que les changements sont réversibles. La diffraction de rayons X n'indique pas de transition particulière pour S16 / PSS, ce qui concorde avec les résultats de DSC et POM.

Puisque des réflexions d'ordres supérieurs aux petits angles ne sont pas visibles comme dans le cas de S22 / PSS et SM12 / PSS, il est difficile de déterminer avec certitude la nature de la microstructure. Néanmoins, puisque le S16Br et le S22Br sont des surfactants de même type, nous pouvons indirectement conclure que les complexes S16 / PSS et S22 / PSS auraient la même microstructure, qui est ici la structure lamellaire. Le halo diffus du S16 / PSS n'étant pas surmonté d'une autre réflexion, nous pouvons dire que S16 / PSS ne présente pas de mésophase ordonnée comme S22 / PSS, en accord avec les résultats du DSC. L'absence de phase ordonnée est liée à la chaîne plus courte du S16.

L'épaisseur lamellaire expérimentale à température ambiante ($d_l = 36 \pm 2$ Å) obtenue de la réflexion aux petits angles correspond de la même façon à la longueur moléculaire du S16 / PSS ($l_c = 34$ Å). Ainsi, le S16 / PSS possède une

structure smectique A en monocouche sur toute la gamme de température étudiée, tout comme le S22 / PSS au-dessus de 55°C.

3.2.3.4. Homocomplexe S10 / PSS

Les diffractogrammes des rayons X du S10 / PSS à différentes températures sont présentés à la figure 3-18. Les profils sont semblables à ceux de S16 / PSS. Tous les diffractogrammes présentent une réflexion étroite avec une base large (plus large que celle du S16 / PSS) aux petits angles et un halo diffus aux grands angles. L'intensité de cette réflexion diminue faiblement avec l'augmentation de la température alors que le halo diffus se déplace légèrement vers les plus petits angles indiquant une augmentation de désordre latéral. Comme pour le S16 / PSS, on suppose que le complexe avec le S10Br forme une structure lamellaire. L'épaisseur lamellaire indiquée par cette réflexion ($d_1 = 24.7 \pm 2 \text{ \AA}$) est semblable à la longueur d'une unité monomère de S10 / PSS ($l_c = 26.3 \text{ \AA}$). Ainsi, la structure lamellaire formée par le S10 / PSS est une smectique A monocouche, comme pour $n = 22$ et 16. Les complexes S10 / PSS préparés avec les équivalences de 1.5 / 1 et de 2 / 1 possèdent des profils (Annexe 3-8) identiques à S10 / PSS (1 / 1). La plus grande largeur de la réflexion aux petits angles, par rapport au S16 / PSS, indique que la structure lamellaire est moins bien formée ou développée à cause de la longueur très courte de la chaîne latérale. Dreja et coll. [13] ont observé aussi pour les complexes qu'ils ont étudiés l'effet de la longueur de la chaîne alkyle de la région latérale sur l'élargissement de la réflexion de premier ordre.

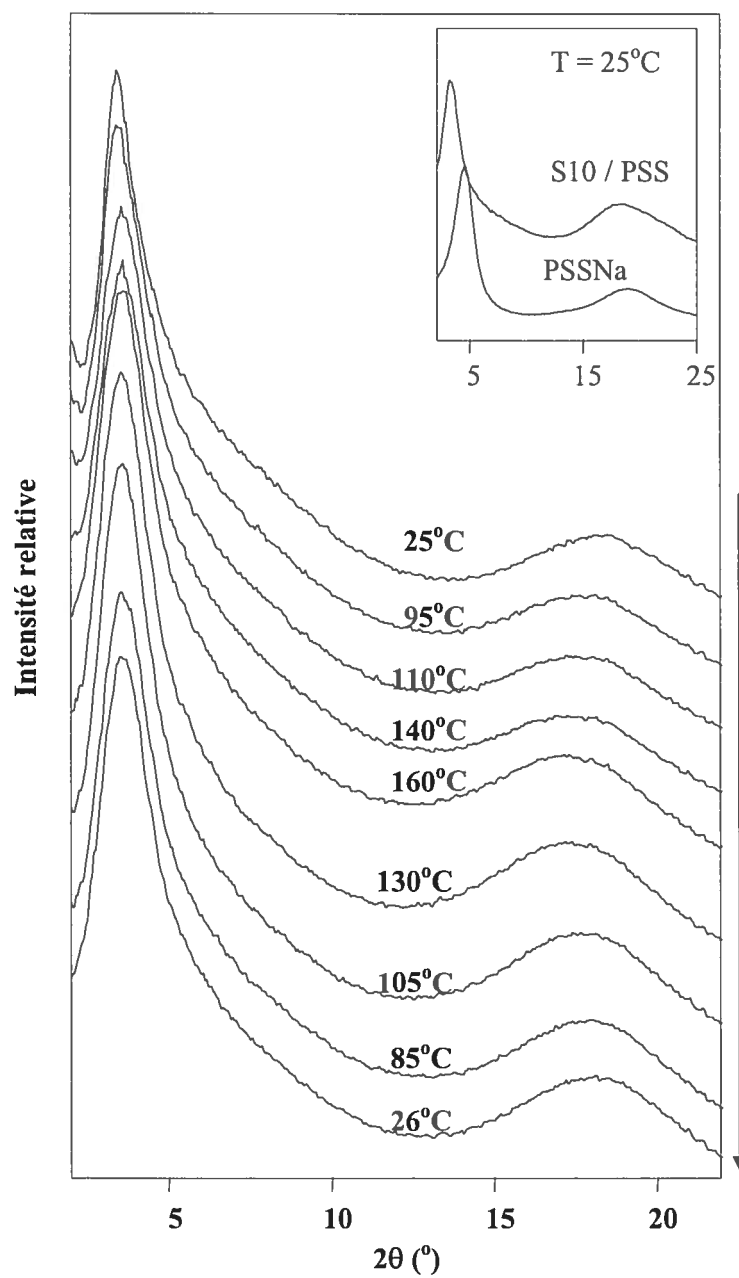


Figure 3-18 : Diffractogrammes des rayons X du complexe entre le surfactant S10Br et le PSS, obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).

Il faut mentionner que la forme du diffractogramme S10 / PSS est très semblable à celui du PSSNa (encadré dans la figure 3-18). Le fait que la position de la réflexion et du halo du S10 / PSS diffère de celle du PSSNa est une autre indication que le S10 s'est complexé au PSS. La réflexion aux petits angles observée pour PSSNa est liée possiblement à une périodicité reliée aux groupements ioniques. Un pic semblable à ce dernier est aussi présent pour des diffractogrammes de PSSNa rapportés par Plantenberg et coll. [20] et par Moore et coll. [21], qui n'ont offert aucune explication.

3.4. Discussion et conclusions

Dans ce chapitre, un surfactomésogène et une série de surfactants alkyles, tous fonctionnalisés à une extrémité par un groupe ammonium, nommés respectivement SM12Br et SnBr ($n = 22, 16, 10$), et leurs complexes avec un polyélectrolyte sulfoné, le PSS, ont été étudiés et caractérisés, principalement par DSC, POM et rayons X. Les conclusions qui découlent de ces analyses peuvent être résumées comme suit.

Toutes les petites molécules présentent un polymorphisme – plus riche pour le SM12Br et le S10Br — avant d'atteindre l'état isotrope. Seul le S10Br présente une mésophase cristalline liquide (SmA) sur une courte plage de température avant de devenir isotrope. Tous les autres fondent directement dans la phase isotrope à partir d'une phase ordonnée (cristalline). L'analyse des rayons X a montré que le surfactomésogène possède à température ambiante une structure bicouche partielle et une structure monocouche respectivement avant chauffage et

après refroidissement de l'état fondu alors que les surfactants possèdent tous une structure orthogonale monocouche.

Lorsque SnBr ($n = 22, 16, 10$) est mélangé en quantité équimolaire avec le PSSNa, les études par spectroscopie à énergie dispersive et analyse élémentaire ont indiqué l'obtention de complexes stoechiométriques, sauf pour le S10Br même s'il est complexé fortement (estimé à plus de 90 %). Contrairement aux petites molécules, qui ne présentent pas de mésophases cristallines liquides (sauf le S10Br), leur complexe avec le PSS génèrent des mésophases cristallines liquides stables sur un intervalle de température très large. Certains homocomplexes (Sn / PSS , $n = 22, 16$) restent biréfringents jusqu'à leur décomposition. Cette stabilité des mésophases est associée aux interactions ioniques fortes entre le groupement ammonium et le groupement sulfonate. La présence d'un groupe rigide thermotrope au bout de chaîne du SM12, en comparaison avec le surfactant d'une même longueur totale (S22), favorise l'atteinte de la phase isotrope de ce complexe.

Lorsque les longueurs de chaînes alkyles (partie latérale du complexe avec surfactant) sont suffisamment longues (16-18 carbones et plus [17]), une cristallisation au niveau des bouts de chaînes alkyles est observée. Pour les complexes de S16 et S10, cette cristallisation n'est pas observée. Dreja et coll. ont rapporté cette dernière observation sur des complexes de même type (complexes de le poly(4-styrène sulfonate) de sodium avec des surfactants fonctionnalisés par un ammonium (bromure de 2-(méthacryloxy)éthyl(diméthyl)-(n-alkyl) ammonium) et dont la chaîne alkyle varie entre 16 et 8 carbones) [13]. Le complexe du surfactant S22Br présente deux phases avant l'état isotrope : l'une ordonnée à basse température (SmB) et l'autre désordonnée à haute température (SmA). La

mésophase ordonnée est associée à la chaîne alkyle très longue du surfactant dont les bouts de chaîne sont capables de s'ordonner. Tsiourvas et coll. [17] et Tal'roze et coll. [19] ont rapporté aussi l'existence de mésophase ordonnée à basse température et de mésophase désordonnée à haute température pour des complexes impliquant un polymère amorphe et un surfactant dont la longueur de la chaîne alkyle est constituée de 18 carbones.

Un bref survol de la littérature sur des composées mésogéniques montre qu'il existe peu de molécules cristal-liquide thermotropes comme celles synthétisées dans notre laboratoire; c'est-à-dire contenant une partie rigide loin du groupe complexant (ionique). Pour les cas rapportés, lorsque le groupe fonctionnel est ionique, une mésophase smectique désordonnée est généralement observée. Ujiie et coll. ont rapporté une phase désordonnée pour des mésogènes fonctionnalisés par un groupement iodure d'ammonium [16]. En mélangeant un de ces mésogènes avec un polymère sulfoné, Ujiie et coll. observent la même phase smectique désordonnée que celle du mésogène pur, mais avec une augmentation de la stabilité thermique. Par opposition, lorsque notre surfactomésogène, ne possédant pas de phase cristalline liquide désordonnée, est mélangé au polymère sulfonate (amorphe), le complexe qui en résulte génère une phase cristalline liquide désordonnée avec une stabilité thermique bien élevée. Navarro-Rodriguez et coll. ont montré qu'une phase smectique A désordonnée est aussi présente lorsque le mésogène est attaché par quaternisation à la chaîne de polymère [3]. Il faut mentionner que la stabilité thermique des polymères cristallins liquides est, généralement, plus grande que celle des composés cristaux liquides équivalente de masse molaire faible [1].

La formation de paires d'ions représente l'un des facteurs responsables de la formation de structures lamellaires. Les complexes formés possèdent une structure orthogonale en monocouche. La longueur de la chaîne alkyle de S10 fait que sa complexation avec le polymère sulfoné est incomplète. Thalberg et coll. ont rapporté aussi la complexation incomplète de surfactants dont les chaînes alkyles sont inférieures ou égale à dix unités de carbone [6].

3.5. Références

- 1) A. Tork, Thèse de Ph. D., Département de chimie, Université Laval, Québec, **1998**.
- 2) C. G. Bazuin et A. Tork, *Macromolécules*, **1995**, 28, 8877.
- 3) A. Tork and C. G. Bazuin, *Macromolecules*, **2001**, 34, 7699.
- 4) C. M. Tibirna et C. G. Bazuin, *J. Polym. Sci. : Part B : Polym. Phys.*, **2005**, 43, 3421.
- 5) C. M. Tibirna, Thèse de Ph. D., Département de chimie, Université Laval, Québec, **2003**.
- 6) (a) B. Lindman et K. Thalberg, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 1478. (b) B. Lindman et K. Thalberg, Interactions of Surfactant with Polymers and Proteins, éditeurs Goddard E. D. et Ananthapadmanabham K. P., CRC Press, Chapitre 5.
- 7) K. Thalberg, B. Lindman et G. Karlstrom, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 3370.
- 8) G. B. Kharas, J. R. Heiskell, J. Herrman, P. T. Kasudia, P. J. Schreiber, L. B. Passe, E. Bravo-Grimaldo, C. G. Bazuin, P. T. Romanowski et R. M. Schueller, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **2006**, 43, 213.
- 9) S. A. Greenberg et T. Alfrey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6280.
- 10) (a) E. A. Ponomarenko, A. J. Waddon, D. A. Tirrell et W. J. MacKnight, *Langmuir*, **1996**, 12, 2169. (b) E. A. Ponomarenko, D. A. Tirrell et W. J. MacKnight, *Macromolecules*, **1998**, 31, 1584.
- 11) A. F. Thünemann et S. General, *Langmuir*, **2000**, 16, 9634.
- 12) N. A. Platé et V. P. Shibaev, *J. Polym. Sci. : Macromol. Rev.*, **1974**, 8, 127.
- 13) M. Dreja et W. Lennartz, *Macromolecules*, **1999**, 32, 3528.

- 14) C. G. Bazuin, J. Boivin, A. Tork, H. Tremblay et E. Bravo-Grimaldo, *Macromolecules*, **2002**, 35, 6893.
- 15) S. Ujiie and K. Iimura, *Macromolecules*, **1992**, 25, 3174.
- 16) (a) S. Ujiie et K. Iimura, *Chem Lett.*, **1990**, 995 ; (b) S. Ujiie et K. Iimura, *Chem. Lett.*, **1991**, 411.
- 17) D. Tsiourvas et C. M. Paleos, *Macromolecules*, **1999**, 32, 8059.
- 18) (a) C. G. Bazuin et C. Brodin, *Macromolecules*, **2004**, 37, 9366. (b) P. Y. Vuillaume et C. G. Bazuin, *Macromolecules*, **2003**, 36, 6378 et les références s'y trouvant.
- 19) R. V. Tal'roze, S. A. Kuptsov, T. I. Sycheva, V. S. Bezborodov et N. A. Platé, *Macromolecules*, **1995**, 28, 8689.
- 20) T. Plantenberg et J. Kötz, *Polymer*, **2001**, 42, 3523.
- 21) (a) R. B. Moore, E. B. Orlor et D. J. Yontz, Polystyrene, Syndiotactic (Sulfonation and Crystallization), dans: The Polymeric Materials Encyclopedia, Éd. J. C. Salamone, Vol. 9, CRC Press, New York, 1996, 6838. (b) E. B. Orlor et R. B. Moore, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4774.
- 22) V. Percec et C. Pugh, Molecular engineering of predominately hydrocarbon-based LCPs, dans : Side Chain Liquid Crystal Polymers, Éd. McArdle C. B., Chapman and Hall, New York, 1989, chapitre 3.

Chapitre 4 . Caractérisation des cocomplexes SM12

/ Sn / PSS (n = 22, 16 ou 10)

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de caractérisation élémentaire (analyse élémentaire, spectroscopie à énergie dispersive et l'analyse thermogravimétrique), thermiques (POM, DSC) et structurales (diffraction des rayons X) des cocomplexes. Rappelons que ces cocomplexes sont obtenus par interactions ioniques entre le polyélectrolyte (PSSNa), le surfactomésogène (SM12Br) et un des surfactants (SnBr, $n = 22, 16, 10$) tel que présenté au chapitre 2. Les trois cocomplexes préparés, généralement en proportion égale de SM12 et Sn, sont nommés SM12 / Sn / PSS. La structure chimique du cocomplexe avec $n = 22$ est présentée à la figure 4-1. Pour ces complexes, nous tenterons d'établir si la complexation du surfactomésogène et du surfactant au polyélectrolyte se fait d'une façon plus ou moins statistique ou plutôt séparément en longs blocs ou même en homocomplexes. Est-ce que la longueur du surfactant influence le type de complexation ? En d'autres mots, est-ce que le SM12 et le Sn se mélangent assez bien lors de la complexation ou est-ce qu'il y a une séparation de phases entre les parties complexées avec respectivement le SM12 et le Sn ? Dans le premier cas, on devrait observer des propriétés médianes entre celles des deux homocomplexes, dans le dernier cas, on devrait observer à l'extrême limite des propriétés superposées des deux homocomplexes.

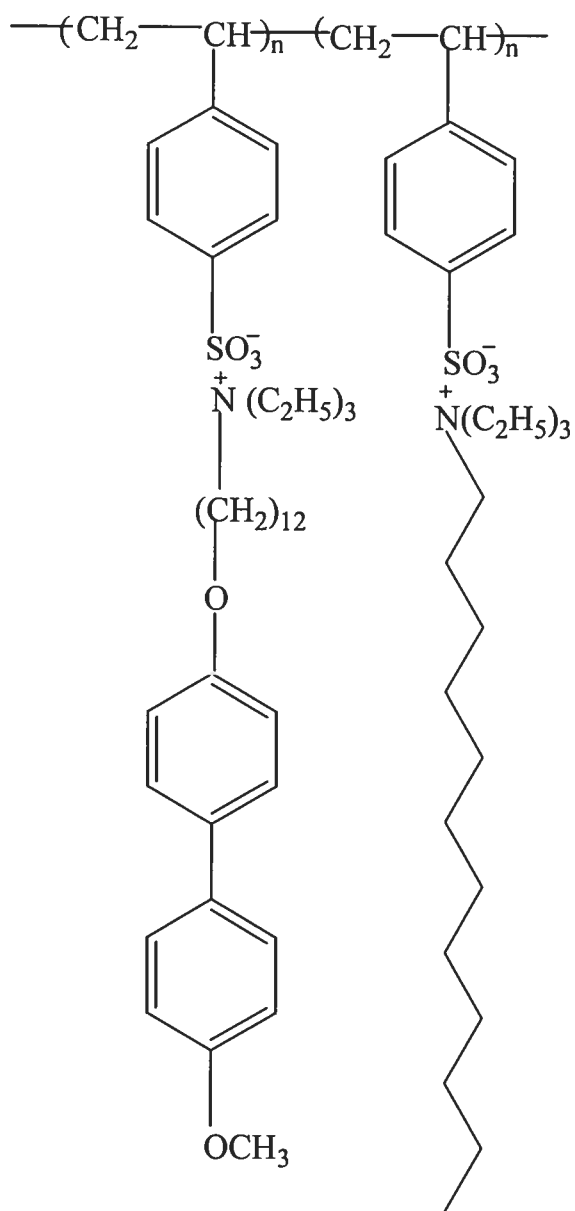


Figure 4-1 : Structure moléculaire du cocomplexe SM12 / S22 / PSS, sans distribution spécifique (en blocs ou aléatoire) de SM12 et S22 le long des chaînes PSS.

4.1. Analyses élémentaires et stabilité thermique

Dans le but de confirmer l'élimination complète des ions Na et Br des complexes formés, nous les avons soumis à l'analyse spectroscopique à énergie dispersive (EDS) tout comme les homocomplexes. Les spectres issus de cette analyse sont présentés en annexe (Annexe 4-1, 4-2 et 4-3). L'analyse montre la présence de Br dans les cocomplexes de $n = 22$ et 16 avant dialyse, mais son absence après dialyse comme dans le cas des homocomplexes. L'absence de Na avant et après dialyse indique qu'il y a eu un échange complet du Na par le SM12 et Sn. Par contre, le cocomplexe de S10 (préparé en proportion $0.5 / 0.5 / 1$) comporte du Na après dialyse. Cela indique que l'échange d'ions est incomplet ou n'a pas eu lieu.

Les résultats de l'analyse élémentaire des trois cocomplexes sont présentés au tableau 4.1. La présence d'azote montre qu'il y a eu échange d'ions dans tous les cas. Les résultats des cocomplexes avec $n = 22$ et 16 en proportion $0.5 / 0.5 / 1$ sont satisfaisants pour l'ensemble des éléments sauf pour le soufre. La différence obtenue pour le soufre (dans tous les cas) est associée à une mauvaise oxydation du soufre inorganique SO_3^- tel que présenté pour l'homocomplexe S22 / PSS au chapitre 3. L'analyse du cocomplexe de S10 montre une différence importante au niveau du carbone en plus de celle du soufre. La différence au niveau du carbone suggère un échange incomplet d'ions pour ce cocomplexe, en accord avec la présence d'ions Na sur son spectre EDS.

Deux autres cocomplexes de S10 sont alors préparés, un avec le S10 seulement en excès ($0.5 / 1 / 1$), et l'autre avec le S10 et le SM12 en excès ($0.8 /$

Tableau 4.1 : Analyse élémentaire des cocomplexes SM12 / Sn / PSS (n = 22, 16, 10).

Échantillon	Formule empirique	%C		%H		%N		%S	
		Calculé	mesuré	calculé	mesuré	calculé	mesuré	calculé	mesuré
SM12 / S22 / PSS (0.5 / 0.5 / 1)	$C_{75}H_{124}O_8N_2S_2$ $C_{75}H_{124}O_8N_2S_2 \cdot H_2O$	72.2	71.1	10.1	10.7	2.25	2.16	5.14	4.17
		71.3		10.0		2.22		5.07	
SM12 / S16 / PSS (0.5 / 0.5 / 1)	$C_{69}H_{112}O_8N_2S_2$	71.4	71.0	9.71	10.0	2.41	2.33	5.51	4.39
SM12 / S10 / PSS (0.5 / 0.5 / 1)	$C_{63}H_{100}O_8N_2S_2$	70.2	67.9	9.35	9.80	2.60	2.27	5.95	4.96
			70.7		9.23		2.20		4.38
SM12 / S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1) ^b	$C_{63}H_{102}O_9N_2S_2$	71.0	70.7	9.09	10.1	2.38	2.15	5.45	4.45

^a proportion utilisée pour la préparation du complexe ; proportion considérée pour les pourcentages calculés est (0.5 / 0.5 / 1).

^b proportion utilisée pour la préparation du complexe ; proportion considérée pour les pourcentages calculés est (0.8 / 0.2 / 1).

0.8 / 1) (voir le chapitre 2). L'analyse EDS après dialyse de ces complexes montre l'absence de Na (Annexe 4-3), indiquant ainsi un échange complet d'ions.

En ce qui concerne leurs analyses élémentaires, on ne connaît pas les proportions exactes de SM12 et S10 dans ces complexes. Puisque le S10 se complexe moins bien avec le PSS et le SM12 se complexe bien au PSS (selon les résultats sur les homocomplexes, chapitre 3), on suppose alors que la totalité de SM12 se complexe au PSS et le S10 se complexe aux SO_3^- restants des chaînes du PSS. Dans ce cas, et puisque l'analyse EDS indique une complexation totale du PSS, le complexe préparé en proportion (0.5 / 1 / 1) donnerait un complexe en proportion (0.5 / 0.5 / 1) et celui préparé en proportion (0.8 / 0.8 / 1) un complexe en proportion (0.8 / 0.2 / 1) (le complexe préparé en proportion (0.5 / 0.5 / 1) serait alors en proportion finale de (0.5 / < 0.5 / 1). Avec ces suppositions, leurs analyses élémentaires (tableau 4.1) présente des résultats satisfaisants pour l'ensemble des éléments (sauf pour le soufre pour les mêmes raisons rapportées plus haut).

Les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique (TGA) enregistrés sont présentés à la figure 4-2, et les températures de dégradation sont données au tableau 4.2. L'échange d'ions augmente la stabilité des petites molécules fonctionnalisées comme dans le cas des homocomplexes. La stabilité du cocomplexe de S22 est nettement améliorée par rapport à son homocomplexe S22 possiblement influencé par SM12. Les trois cocomplexes de S10 possèdent une stabilité semblable (tableau 4.2).

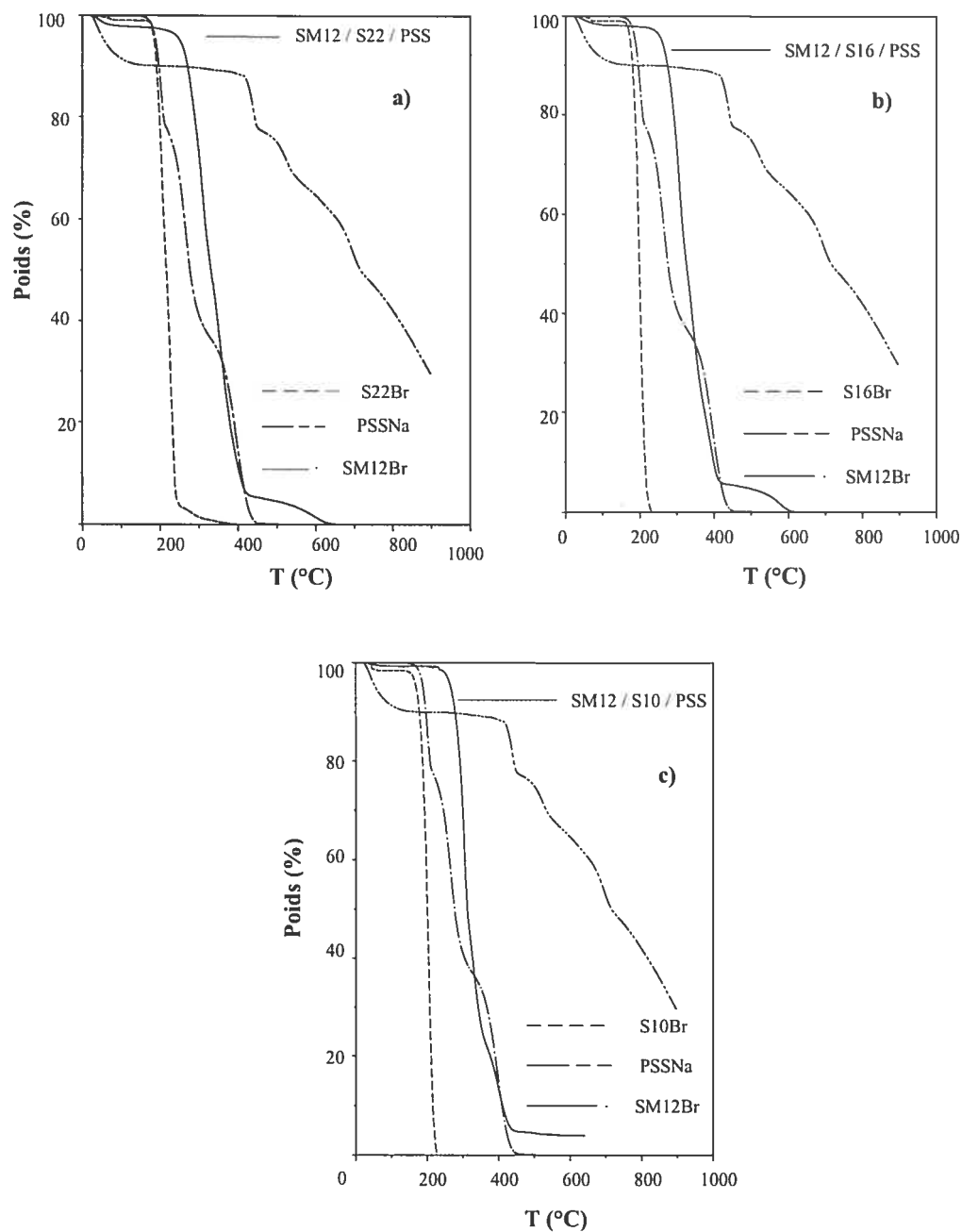


Figure 4-2 : Analyses thermogravimétriques des petites molécules SM12Br, SnBr ($n = 22, 16, 10$), du polyélectrolyte PSSNa et des cocomplexes [(a) SM12 / S22 / PSS, (b) SM12 / S16 / PSS, (c) SM12 / S10 / PSS].

Tableau 4.2 : Températures de dégradation, $T_d^{5\%}$, des cocomplexes.

Échantillon	$T_d^{5\%}$ (°C) *
SM12 / S22 / PSS (0.5 / 0.5 / 1)	249
SM12 / S16 / PSS (0.5 / 0.5 / 1)	258
SM12 / S10 / PSS (0.5 / 0.5 / 1)	264
SM12 / S10 / PSS (0.5 / 1 / 1)	266
SM12 / S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1)	269

* Température après 5 % de perte de masse.

4.2. Analyses thermiques des cocomplexes

La caractérisation thermique englobe les résultats de l'analyse DSC et POM. Les thermogrammes DSC des cocomplexes SM12 / Sn / PSS ($n = 22, 16$) sont présentés à la figure 4-3. Ceux des cocomplexes SM12 / S10 / PSS sont présentés à la figure 4-4. Les températures des transitions observées et les enthalpies correspondantes sont présentées dans le tableau 4.3.

4.2.1. Cocomplexe SM12 / S22 / PSS

Le thermogramme DSC du premier balayage du cocomplexe, SM12 / S22 / PSS (frais), montre deux transitions endothermiques larges en chauffe et une transition exothermique large en refroidissement. Les balayages sont faits à $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pour ce cocomplexe et pour celui de S16 parce que les transitions sont moins visibles lorsque l'analyse est faite à 10 et $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le thermogramme des deuxième et troisième balayages montre uniquement la première transition, mais à une température un peu plus élevée ($T_1 = 30^{\circ}\text{C} \rightarrow \Delta H = 9 \text{ J/g}$), tandis que la transition au refroidissement reste la même. L'incertitude sur les enthalpies est élevée à cause de la ligne de base non linéaire. La première transition en chauffe et celle du refroidissement sont semblables aux transitions obtenues pour l'homocomplexe, S22 / PSS (figure 3-11), mais plus large et à une température un peu plus faible ($\sim 10^{\circ}\text{C}$ de moins). La deuxième transition du premier balayage est plus proche de la transition d'isotropisation obtenue pour l'homocomplexe, SM12 / PSS (figure 3-10) (35°C de moins). Il ne reste qu'un soupçon de cette transition vers 90°C au cours de la deuxième chauffe.

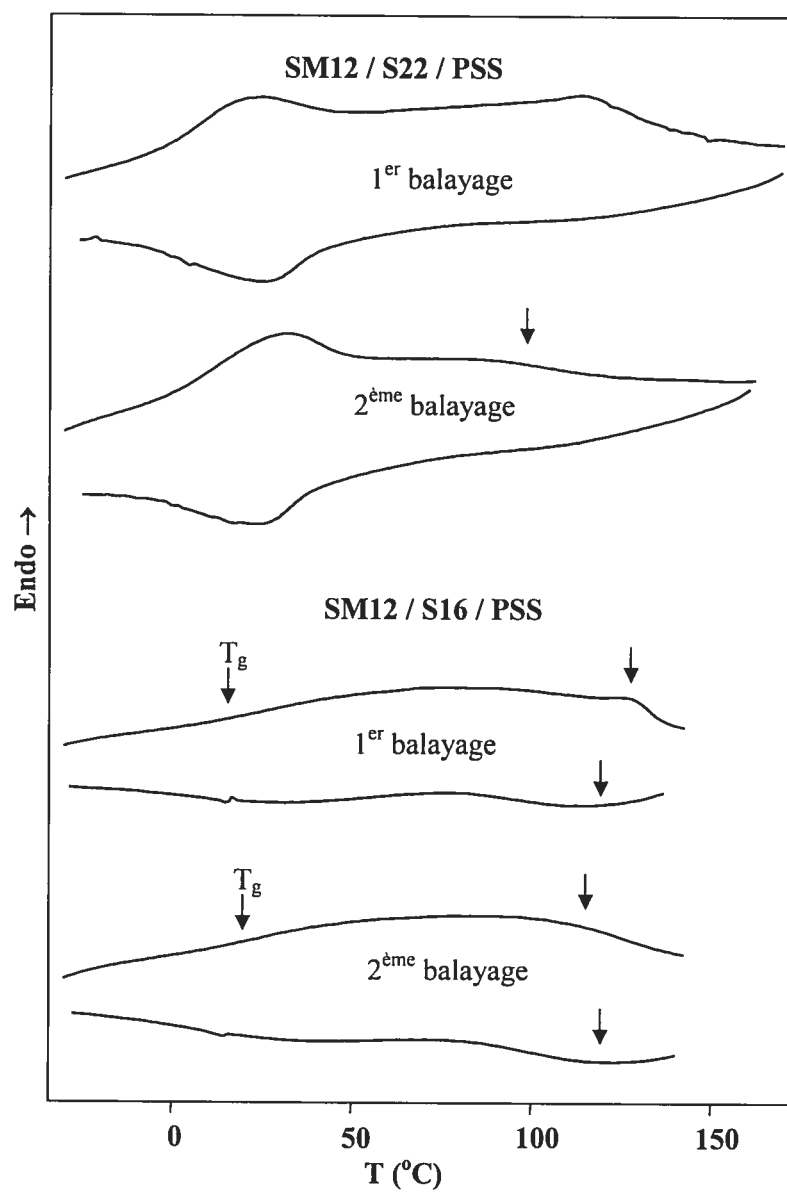


Figure 4-3 : Thermogrammes DSC des cocomplexes SM12 / S22 / PSS et SM12 / S16 / PSS obtenus à une vitesse de balayage de $40^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Tableau 4.4 : Distances de Bragg obtenues par diffraction rayons X du SM12 /
S22 / PSS à différentes températures.

T (°C)	D ₁ (Å)	d ₂ (Å)	D ₃ (Å)	d _w (Å)
26 ^c	43.1	20.3	-	4.4
50 ^c	43.2	21.0	-	4.7
75 ^c	42.7	21.5	-	4.8
100 ^c	41.0	-	-	4.9
138 ^c	39.6	-	-	5.0
170 ^c	39.2	-	-	5.1
200 ^c	39.1	-	-	5.2
150 ^r	39.7	-	-	5.0
75 ^r	42.6	19.9	13.6	4.8
25 ^r	42.9	20.1	-	4.3

^c chauffe, ^r refroidissement.

Tableau 4.3 : Données thermiques des cocomplexes obtenues au premier balayage par DSC (données en italique sont celles du refroidissement).

Échantillon	T_g (°C)	ΔC_p (J/g/°C)	T_1 (°C)	ΔH_1 (J/g)	T_2 (°C)	ΔH_2 (J/g)
SM12 / S22 / PSS (0.5 / 0.5 / 1)	-	-	30 <i>31</i>	9 <i>-11</i>	110 -	4 -
SM12 / S16 / PSS (0.5 / 0.5 / 1)	23 -	-	114 -	1 -	-	-
SM12 / S10 / PSS (0.5 / 0.5 / 1)	30 -	-	115 -	-	-	-
SM12 / S10 / PSS (0.5 / 1 / 1)	-	-	126 <i>106</i>	3 <i>-2</i>	-	-
SM12 / S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1)	-	-	117 -	3 -	139 <i>129</i>	6 <i>-6</i>

T_g = température de transition vitreuse,

ΔC_p = capacité calorifique de la transition vitreuse,

T_1 = température de la première transition de premier ordre,

ΔH_1 = enthalpie de la première transition de premier ordre,

T_2 = température de la deuxième transition de premier ordre

ΔH_2 = enthalpie de la deuxième transition de premier ordre.

Ces courbes laissent penser qu'il y a initialement deux phases, une riche en complexe S22 / PSS et l'autre riche en complexe SM12 / PSS ; ce dernier n'est presque plus détectable par la suite. Aucune transition vitreuse n'est visible sur les thermogrammes de ce cocomplexe. La même capsule (gardée au four sous vide à 80°C) analysée deux jours plus tard donne un thermogramme semblable à celui du deuxième balayage.

Au POM, l'échantillon est biréfringent et aucune transition claire n'est détectée aux températures correspondantes aux transitions observées au DSC. L'échantillon est dur à ces températures. Vers 150°C, la biréfringence présente un mélange de couleurs (jaune, rouge, bleu) et l'échantillon devient liquide visqueux. L'intensité de la biréfringence diminue graduellement jusqu'à atteindre la température de décomposition du complexe (observation POM faite jusqu'à 220°C), ressemblant ainsi à l'homocomplexe S22 / PSS. Aucune séparation de phase n'est observée au POM. Le refroidissement qui suit la chauffe montre que la biréfringence augmente d'intensité en dessous de 160°C. La biréfringence obtenue durant le refroidissement est différente (jaune, bleue, rouge orange) de celle observée pour le produit frais (couleur blanchâtre), essentiellement due à la plus grande homogénéité du film obtenu en forme liquide. Trois jours plus tard (lame gardée au four sous vide à 25°C), la biréfringence devient un peu plus nette que juste après le refroidissement. Ainsi, les analyses DSC et POM indiquent que le comportement du cocomplexe est dominé par le complexe de S22.

4.2.2. Cocomplexe SM12 / S16 / PSS

Au DSC, une transition vitreuse et une transition de premier ordre (endothermique) apparaissent au cours de la chauffe au premier balayage (figure

4-3). Le refroidissement qui suit cette chauffe ne présente que des soupçons de transition. Les thermogrammes des deuxième et troisième balayages présentent la transition vitreuse. Puisque la température de décomposition de l'échantillon est beaucoup plus élevée que le domaine d'analyse en DSC, une décomposition du complexe n'est pas alors envisagée. Lorsque la même capsule est analysée deux jours plus tard (dépôt au four sous vide à 80°C), la transition de premier ordre réapparaît, mais à une température inférieure (106°C) qu'à la première analyse (Annexe 4-4). Nous pouvons dire que la phase associée à cette transition se reconstitue très lentement, ce qui fait qu'elle n'apparaît pas aux balayages subséquents lors de la première analyse. Cette transition pourrait être indicative d'une phase riche en SM12. La transition vitreuse a une valeur semblable à celle du homocomplexe, SM12 / PSS.

Au POM, l'échantillon est biréfringent et reste ainsi (avec une diminution graduelle de son intensité) jusqu'à sa température de décomposition. Durant la chauffe, la biréfringence s'accroît vers 150°C avec une multitude de couleurs (bleu, jaune, orange, etc.) et le complexe est mou et visqueux. Le complexe devient de moins en moins visqueux aux températures élevées. Au cours du refroidissement, le produit devient visqueux en dessous de 100°C, mais reste biréfringent. L'observation de la même lame trois jours plus tard (lame gardée au four sous vide à 25°C) montre une biréfringence plus accentuée autour des bulles d'air. La biréfringence est plus visible que juste après le refroidissement du produit.

4.2.3. Cocomplexe SM12 / S10 / PSS

L'analyse DSC du SM12 / S10 / PSS en proportion (0.5 / 0.5 / 1) présente une transition vitreuse vers 30°C en chauffe et une transition endothermique faible et très large vers 115°C durant le premier balayage (figure 4-4). Le refroidissement, qui suit la chauffe, ne présente aucune transition de premier ordre. Les deuxième et troisième balayages ne présentent que la transition vitreuse.

Le SM12 / S10 / PSS (0.5 / 0.5 / 1) est biréfringent à température ambiante au POM. Il se ramollit vers 108°C. Cette transition pourrait être associée à la transition large au DSC (115°C). Vers 130°C, le produit devient plus mou avec la disparition de la biréfringence vers 145°C. Le refroidissement de la lame en observation ne présente pas un retour de biréfringence même une semaine plus tard (lame déposée dans four sous vide à 25°C).

Le premier balayage DSC du cocomplexe de S10 préparé en proportion (0.5 / 1 / 1) présente une transition endothermique claire vers 126°C en chauffe et une transition large exothermique vers 106°C en refroidissement (figure 4-4). Le deuxième balayage montre pour la chauffe et le refroidissement des transitions larges vers les mêmes températures (figure 4-4). L'élargissement des transitions de ce balayage serait attribuable à une viscosité élevée du complexe à haute température. Rappelons que les petites molécules sont complexées au PSS de manière stoechiométrique dans ce complexe (0.5 / 1 / 1) contrairement à celui de (0.5 / 0.5 / 1). Nous pensons que la transition observée vers 100-125°C dans les deux cas provienne d'une même mésophase. La transition de (0.5 / 0.5 / 1) est plus difficile à voir que celle de (0.5 / 1 / 1), probablement dû à la complexation incomplète.

Au microscope, le complexe (0.5 / 1 / 1) est dur et biréfringent à température ambiante. Vers 121°C, le produit, toujours biréfringent, devient un peu mou. Cette transition est comparable à celle de DSC. La biréfringence diminue graduellement jusqu'à sa disparition totale vers 140°C. Le refroidissement de la lame montre la réapparition de la biréfringence très faible, mais à plus basse température (110°C) comme la transition au DSC. Quelques jours après (lame gardée au four sous vide à 25°C), l'échantillon présente une texture homéotrope parsemée de faible biréfringence. La structure désordonnée obtenue à haute température se réorganise alors très lentement.

Le complexe SM12 / S10 / PSS préparé en proportion (0.8 / 0.8 / 1) présente deux transitions relativement étroites (115 et 147°C) au premier balayage DSC durant la chauffe. Le premier refroidissement présente une seule transition étroite (figure 4-4). Les deuxième et troisième balayages présentent une transition unique aussi bien en chauffe qu'en refroidissement. Les deux transitions de la première chauffe suggèrent initialement la présence de phases distinctes. La seule transition de la deuxième chauffe apparaît à une température un peu moins élevée que la deuxième transition de la première chauffe, suggérant un mélange des deux phases. Sa valeur, nettement plus élevée que pour les deux autres cocomplexes de S10, est cohérente avec une plus grande proportion de SM12 que de S10 dans ce complexe, comme suggéré dans la section 4.1.

Ce complexe est biréfringent à température ambiante au POM. Vers 126°C, le produit devient mou et est toujours biréfringent. Vers 137°C, la biréfringence s'accroît et l'échantillon est plus mou. La disparition de la biréfringence est obtenue vers 146°C et le complexe est plus mou que précédemment. Cela indique alors un passage à la phase liquide isotrope. Le refroidissement à partir de cette

phase montre l'apparition de biréfringence autour des bulles d'air vers 135°C avec une texture homéotrope par endroits. Ce complexe est très biréfringent (violet, orange, jaune, etc.) au retour à la température ambiante. Une deuxième chauffe de la même lame indique une transition unique vers 138°C. La biréfringence réapparaît durant le refroidissement qui suit cette chauffe, vers 129°C. Les transitions observées pour ce deuxième cycle correspondent approximativement à celles du deuxième balayage au DSC.

4.3. Analyses structurales des cocomplexes

4.3.1. Cocomplexe SM12 / S22 / PSS

Les diffractogrammes du complexe, SM12 / S22 / PSS (produit frais), à différentes températures, sont présentés à la figure 4-5. Le diffractogramme obtenu à 26°C présente deux réflexions étroites aux petits angles et un halo diffus asymétrique aux grands angles. Le halo diffus asymétrique indique la présence d'ordre à très courte distance de corrélation. La première réflexion (1^{er} ordre) est très intense avec une base un peu large et centrée vers 2.1°. La deuxième (2^{ème} ordre) est très peu visible et centrée vers 4.3°. Le halo diffus asymétrique est centré vers 20.2°. La position et la forme du halo sont similaires aussi bien à celles de SM12 / PSS et de S22 / PSS.

Les distances de Bragg associées aux réflexions (d_1 et d_2) et au halo (d_w) sont présentées au tableau 4.4. À 50°C, le halo asymétrique devient moins asymétrique et la réflexion de 2^{ème} ordre est très peu visible par rapport à 26°C. Ce changement (Tr_{1c}) est sans doute compris dans la première transition au DSC (premier balayage).

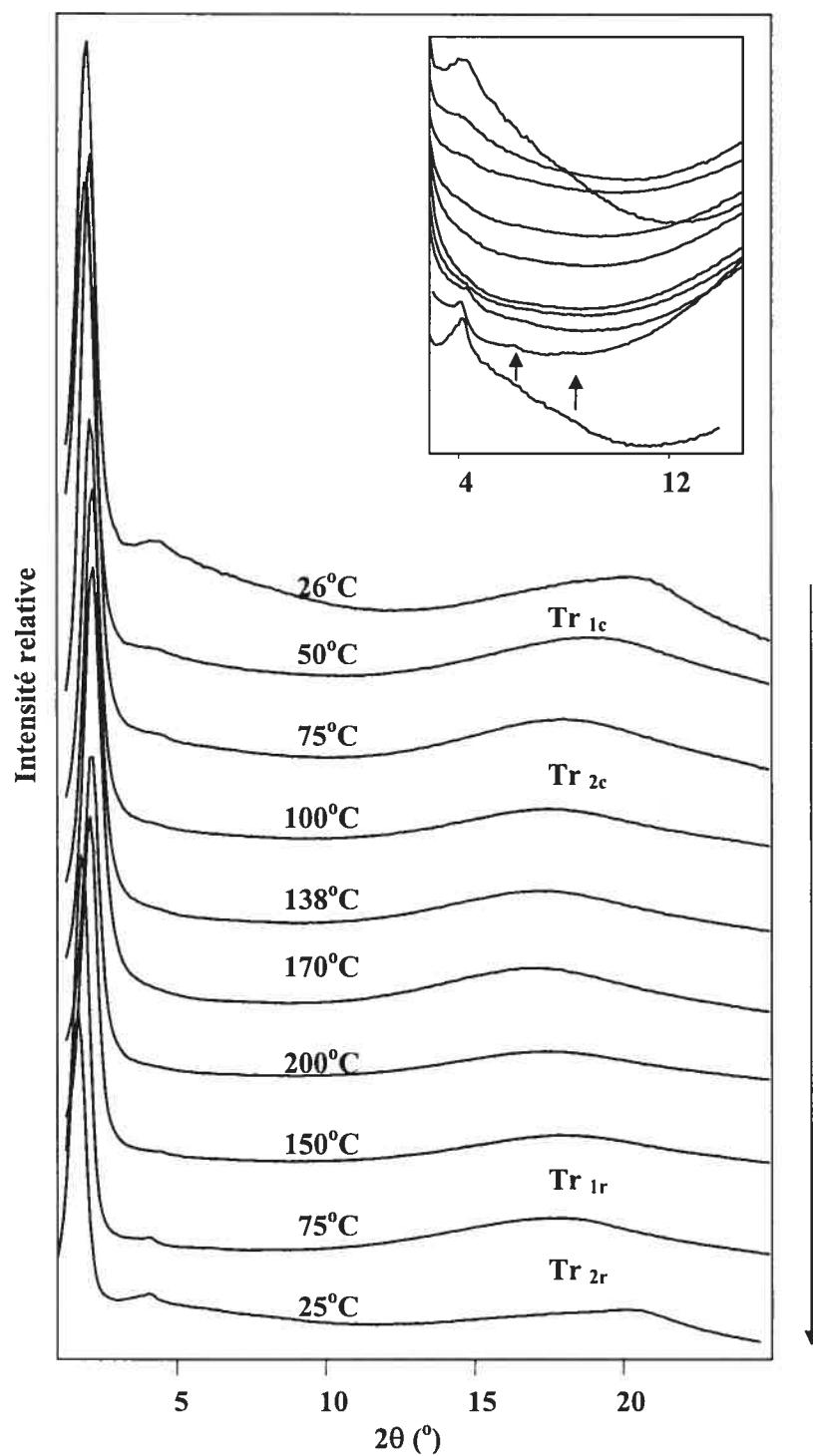


Figure 4-5 : Diffractogrammes des rayons X du cocomplexe SM12 / S22 / PSS

(sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).

Tableau 4.4 : Distances de Bragg obtenues par diffraction rayons X du SM12 /
S22 / PSS à différentes températures.

T (°C)	d ₁ (Å)	d ₂ (Å)	d ₃ (Å)	d _w (Å)
26 ^c	43.1	20.3	-	4.4
50 ^c	43.2	21.0	-	4.7
75 ^c	42.7	21.5	-	4.8
100 ^c	41.0	-	-	4.9
138 ^c	39.6	-	-	5.0
170 ^c	39.2	-	-	5.1
200 ^c	39.1	-	-	5.2
150 ^r	39.7	-	-	5.0
75 ^r	42.6	19.9	13.6	4.8
25 ^r	42.9	20.1	-	4.3

^c chauffe, ^r refroidissement.

On note qu'à cette température, les distances d_1 et d_2 sont dans un ratio de 1 : 2. Ce ratio suggère que le cocomplexe possède une structure lamellaire. L'épaisseur lamellaire ($d_1 = 43.1 \text{ \AA}$) est un peu plus grande que celles des homocomplexes SM12 / PSS et S22 / PSS (respectivement 39.2 \AA et 40.1 \AA). À 75°C , le halo est symétrique, et à 100°C la réflexion de 2^{ème} ordre a presque disparu. Ce changement (Tr_{2c}), très subtil, pourrait être associé à la deuxième transition au DSC (premier balayage). La première réflexion se déplace vers les angles supérieurs et le halo vers les angles inférieurs, tous les deux avec une diminution en intensité en augmentant la température (restreinte à 200°C). Cela indique que la structure lamellaire est conservée jusqu'à la température de dégradation du cocomplexe et est en relation avec la biréfringence faible persistante au POM à température élevée.

L'évolution des profils avec la température est essentiellement réversible en refroidissement. L'intensité de la réflexion de 1^{er} ordre et du halo augmente et les deux se déplacent progressivement à leur position initiale. De plus, on peut remarquer l'apparition de la deuxième réflexion, ainsi que ce qui semble être les troisième et quatrième ordres de la première réflexion aux petits angles (diffractogramme de 75°C , voir flèches dans agrandissement dans figure 4-5). À 25°C (refroidissement), la réflexion de deuxième ordre devient plus visible, et le halo est de nouveau asymétrique (mais les réflexions d'ordres supérieurs sont absentes, peut-être reliées à l'asymétrie du halo). Cette observation est en accord avec la seule transition observée en refroidissement au DSC. Les changements indiquent une réorganisation des molécules du cocomplexe dans une phase moins désordonnée. La forme asymétrique du halo suggère la présence d'une phase ordonnée peu définie, comme dans les homocomplexes SM12 / PSS et S22 / PSS

d'autant plus que la forme asymétrie est présente dans l'intervalle de température où il apparaît pour les deux homocomplexes. La structure fine du SM12 / PSS (ordre supérieur) est inexistante aussi bien avant qu'après la chauffe.

La figure 4-6 présente une comparaison des diffractogrammes du cocomplexe SM12 / S22 / PSS, et des homocomplexes, SM12 / PSS et S22 / PSS, à trois différentes températures. Les diffractogrammes à 25°C et 150°C montrent que la première réflexion du cocomplexe est située entre celles des homocomplexes (Figure 4-6 : coin supérieur droit). Elle possède une base plus large que celle des homocomplexes et suggère un recouvrement des deux. Au refroidissement (75°C), la première réflexion du cocomplexe se positionne un peu plus bas que celles des homocomplexes.

Pour ce cocomplexe, il est difficile de dire avec certitude la nature – si plutôt statistique (monophasée) ou séquencée (biphasée) – de la complexation. D'après les résultats de rayons X, on note que les distances de Bragg des homocomplexes respectifs sont trop semblables à celles du cocomplexe. De plus, le halo aux grands angles est asymétrique dans les deux cas, mais celui du cocomplexe est plus semblable à celui du S22 / PSS. La disparition de l'asymétrie et la première transition en DSC aux faibles températures font supposer à une complexation séquencée qui n'est pas très nette. Dans ce cas, les séquences formées ne sont pas assez longues pour permettre l'observation d'une structure bien définie en rayons X comme pour le SM12 / PSS avec des ordres supérieurs par rapport à la première réflexion. On peut aussi dire que les séquences sont peut-être riches en l'un ou l'autre homocomplexe (les séquences ne sont pas "purs"). En somme, le cocomplexe présente un comportement plus semblable à S22 / PSS (incluant biréfringence jusqu'à décomposition) qu'à SM12 / PSS.

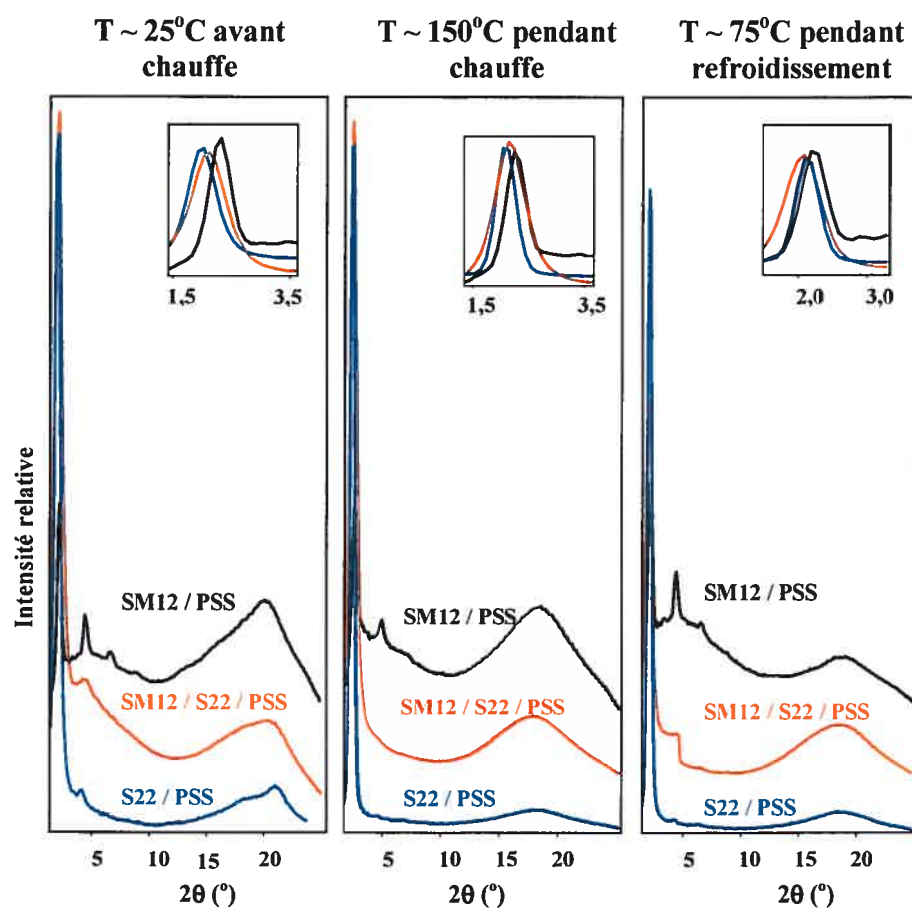


Figure 4-6 : Cocomplexe SM12 / S22 / PSS comparé aux homocomplexes de SM12 et S22 à différentes températures.

4.3.2. Cocomplexe SM12 / S16 / PSS

Les profils de diffractogrammes enregistrés à différentes températures pour le cocomplexe, SM12 / S16 / PSS, sont montrés à la figure 4.7 et les données liées aux profils au tableau 4.5. À température ambiante avant chauffage, le diffractogramme présente deux réflexions aux petits angles : une intense et étroite à 2.5° et l'autre très peu visible à 4.8° . En plus de ces réflexions, un halo diffus centré à 19.1° est aussi présent et il est asymétrique. Les profils pris à 40 et 70°C montrent un léger déplacement des réflexions vers les plus petits angles.

À ces températures, la réflexion de deuxième ordre est un peu plus visible qu'à la température ambiante. Cette réflexion disparaît à 95°C . On note un léger déplacement de la position de la première réflexion et du halo respectivement vers les angles supérieurs et inférieurs pour les températures élevées, de même que la diminution de leur intensité. Le halo devient symétrique à 135°C . Pour ce cocomplexe, la première réflexion est encore présente jusqu'à 200°C . La réflexion du deuxième ordre réapparaît et le halo redevient asymétrique avec le refroidissement progressif du capillaire vers des températures plus faibles (profil à 26°C).

Entre 26 et 70°C (chauffage), les réflexions aux petits angles sont dans un rapport d'environ $1 : 2$. L'épaisseur lamellaire associée à la première réflexion est de 33 à 36 \AA , dépendamment de la température. En comparant celle-ci à celles des homocomplexes de SM12 (38.8 \AA) et de S16 (36.4 \AA), qui sont à peu près constantes avec la température, on remarque qu'elle est plus proche de celle de l'homocomplexe de S16. Cela signifie que le cocomplexe possède une structure lamellaire en monocouche semblable à celle de l'homocomplexe S16 / PSS.

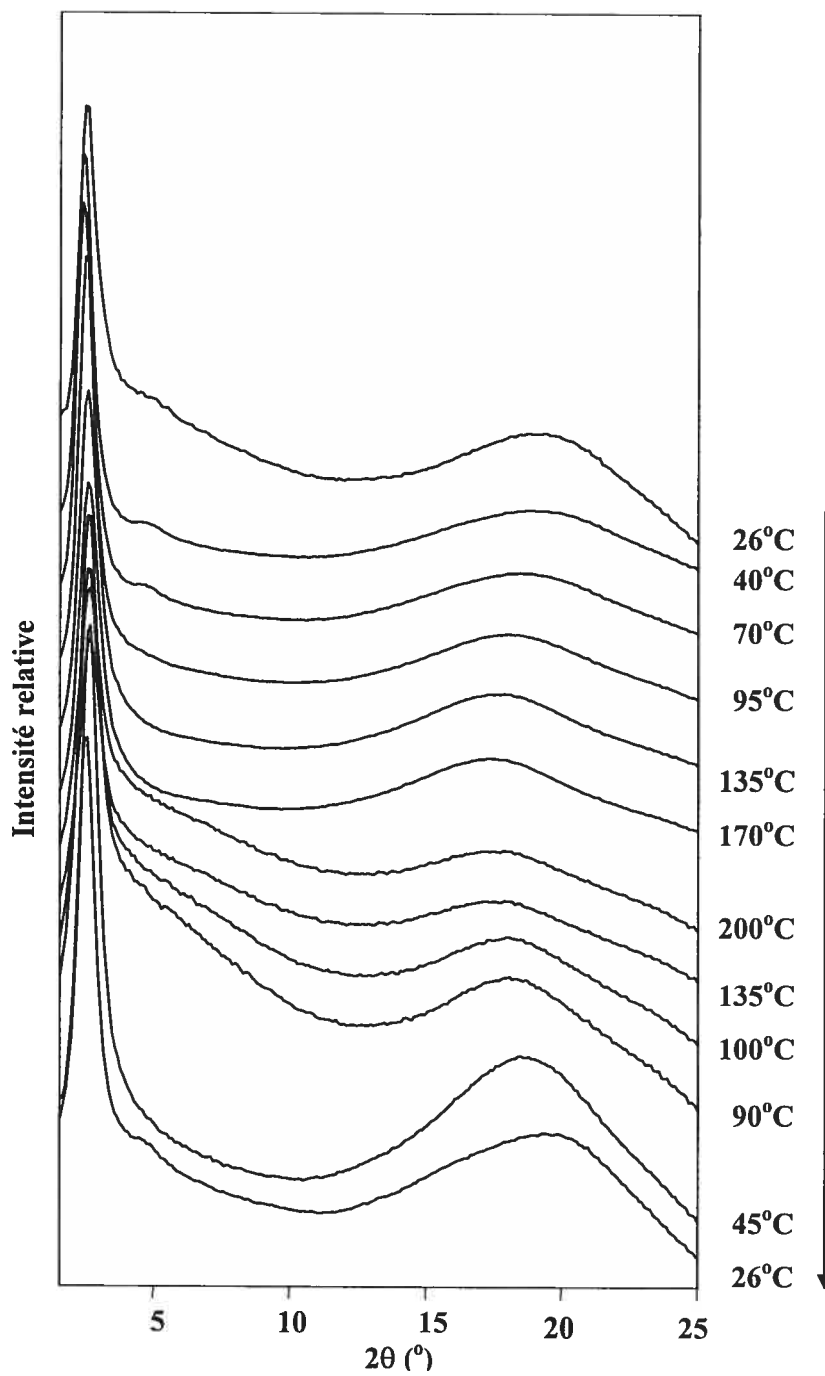


Figure 4-7 : Diffractogrammes des rayons X du cocomplexe SM12 / S16 / PSS obtenus à différentes températures (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).

Tableau 4.5 : Distances de Bragg obtenues par diffraction rayons X du SM12 /

S16 / PSS à différentes températures.

T (°C)	D ₁ (Å)	D ₂ (Å)	d _w (Å)
26 ^c	35.0	18.4	4.6
40 ^c	36.3	18.8	4.7
70 ^c	36.2	18.8	4.8
95 ^c	34.8	-	4.9
140 ^c	34.0	-	5.0
170 ^c	33.7	-	5.1
200 ^c	33.0	-	5.1
135 ^r	32.9	-	5.1
100 ^r	33.6	-	4.9
90 ^r	33.7	-	4.9
45 ^r	33.9	-	4.8
26 ^r	34.3	18.8	4.5

^c chauffe, ^r refroidissement.

Avec cette épaisseur lamellaire, la chaîne alkyle de SM12 forme possiblement une courbure ou une petite inclinaison afin de s'adapter à la même épaisseur lamellaire que le S16.

La figure 4-8 présente une comparaison du cocomplexe avec les homocomplexes de SM12 et de S16. On note que la première réflexion du cocomplexe se trouve à une position ($2\theta = 2.5^\circ$, à 25°C avant chauffe) légèrement supérieure à celle des homocomplexes SM12 / PSS ($2\theta = 2.3^\circ$) et S16 / PSS ($2\theta = 2.4^\circ$). On dirait qu'il y a un peu plus de désordre dans le cocomplexe que dans les homocomplexes représentatifs. Tout comme le cocomplexe de S22, la première réflexion possède une base large. De plus, la structure fine présente pour l'homocomplexe SM12 est inexistante aussi bien avant qu'après chauffage (comparaison à 100°C environ pendant refroidissement).

4.3.3. Cocomplexe SM12 / S10 / PSS

Tout comme les autres cocomplexes, le cocomplexe de S10 et SM12 est soumis à l'analyse de diffraction rayons X à différentes températures. Rappelons que trois types de cocomplexe de S10 ont été préparés.

Les diffractogrammes enregistrés pour le SM12 / S10 / PSS (0.5 / 0.5 / 1) sont présentés à la figure 4-9 et les données reliées aux profils sont présentées au tableau 4.6. Le profil de ce cocomplexe à température ambiante montre une réflexion avec une base très large aux petits angles et un halo diffus aux grands angles. La base large de la réflexion aux petits angles est semblable à celle du homocomplexe de S10. On note aussi la présence d'une bosse vers 3.8° qui pourrait être la réflexion de deuxième ordre.

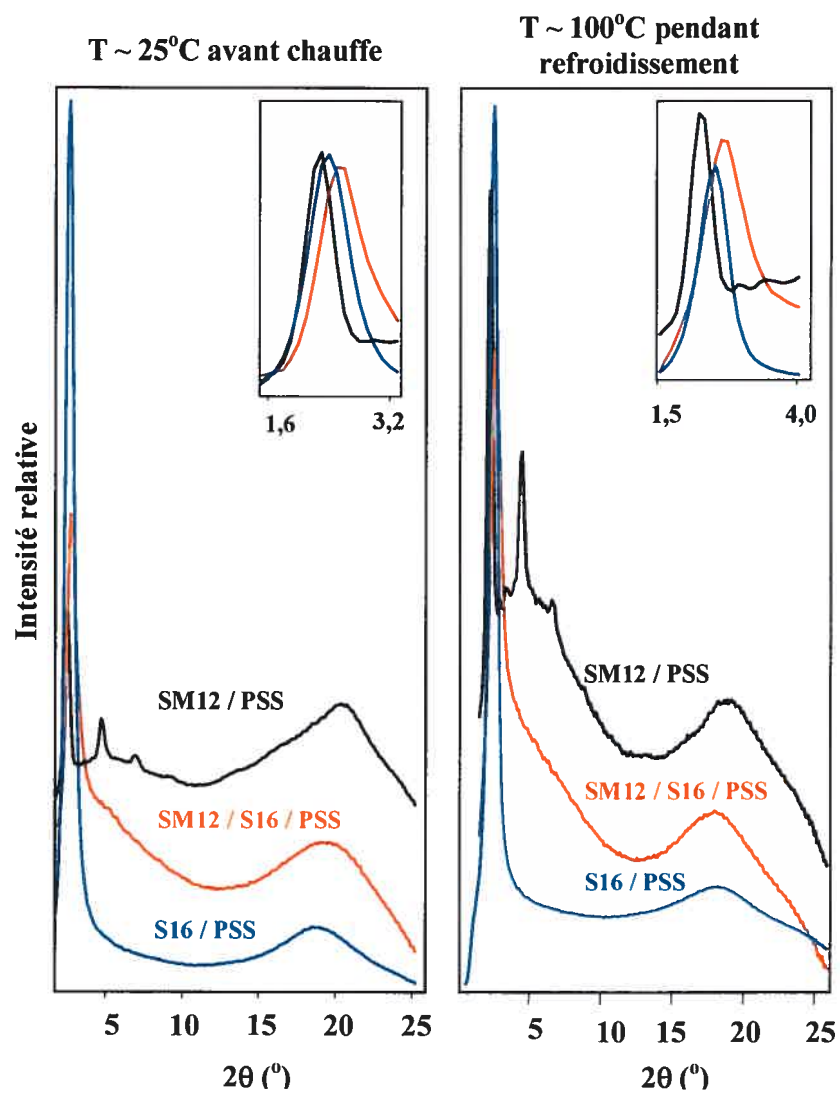


Figure 4-8 : Cocomplexe SM12 / S16 / PSS comparé aux homocomplexes SM12 / PSS et S16 / PSS.

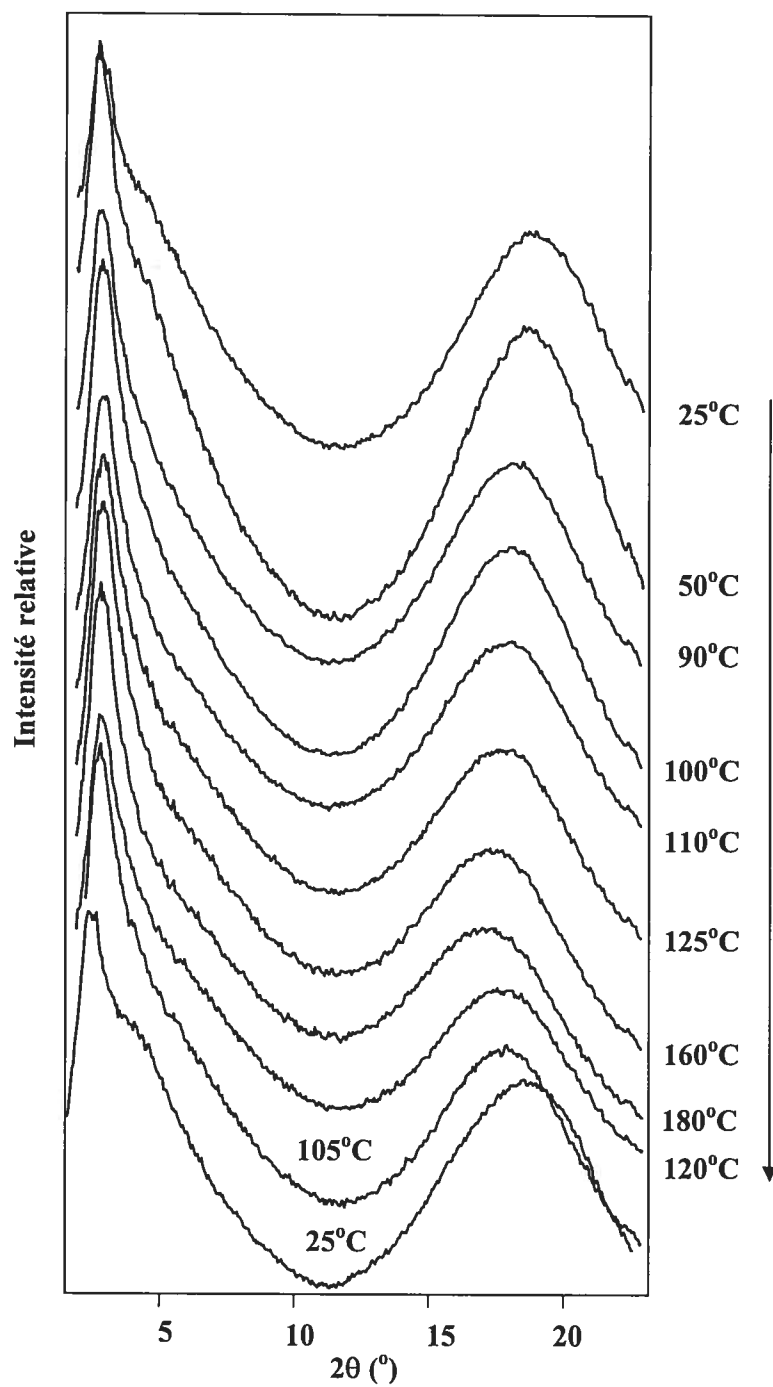


Figure 4-9 : Diffractogrammes des rayons X du cocomplexe SM12 / S10 / PSS

(0.5 / 0.5 / 1) (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de

droite).

Tableau 4.6 : Distances de Bragg obtenues par diffraction des rayons X du SM12

/ S10 / PSS (0.5 / 0.5 / 1) à différentes températures.

T (°C)	d _l (Å)	d _w (Å)
25 ^c	30.9	4.69
50 ^c	30.5	4.73
50 ^c	29.9	4.86
100 ^c	29.1	4.87
110 ^c	28.9	4.96
125 ^c	28.4	4.98
160 ^c	28.4	5.07
180 ^c	27.9	5.11
120 ^r	28.1	4.93
105 ^r	29.5	4.87
25 ^r	30.1	4.76

^c chauffe, ^r refroidissement.

Cette bosse disparaît lors de l'augmentation de la température et on remarque un déplacement très faible de la réflexion et du halo respectivement vers les grands et petits angles.

Lorsque l'échantillon est refroidit complètement, on remarque l'apparition de la bosse signalée précédemment. De plus, la première réflexion et le halo diffus reprennent leur position initiale. Lorsqu'on superpose les profils avant et après chauffage du cocomplexe et des homocomplexes de S10 et SM12 (figure 4-10), on constate que la première réflexion se positionne entre celles des homocomplexes. De plus, la base très large recouvre celle de l'homocomplexe de S10 et la structure fine du SM12 / PSS. La structure fine présente dans SM12 / PSS n'apparaît ni au cours de la chauffe ni au cours du refroidissement. La distance de Bragg aux petits angles est égale à la moyenne des distances de Bragg des homocomplexes de S10 (24.4 Å) et SM12 (38.8 Å). Cela pourrait signifier que la complexation tend à être statistique ou séquencée (avec des séquences relativement courtes). Possiblement aussi, le biphényle du SM12 est incliné pour remplir l'espace laissé par S10 trop court. On peut alors dire que la structure lamellaire est en monocouche.

La figure 4-11 présente les diffractogrammes enregistrés pour le cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.5 / 1 / 1). Aux petits angles, on note trois réflexions plus ou moins étroites et aux grands angles un halo diffus. Les distances de Bragg associées sont montrées au tableau 4.7. Les trois réflexions ne sont pas dans le rapport 1 : 2 : 3 caractéristique d'une structure lamellaire. Une augmentation progressive de la température fait disparaître les trois réflexions à 110°C laissant place à une seule réflexion ayant une distance de Bragg semblable à celle du cocomplexe de S10 (0.5 / 0.5 / 1) à température ambiante.

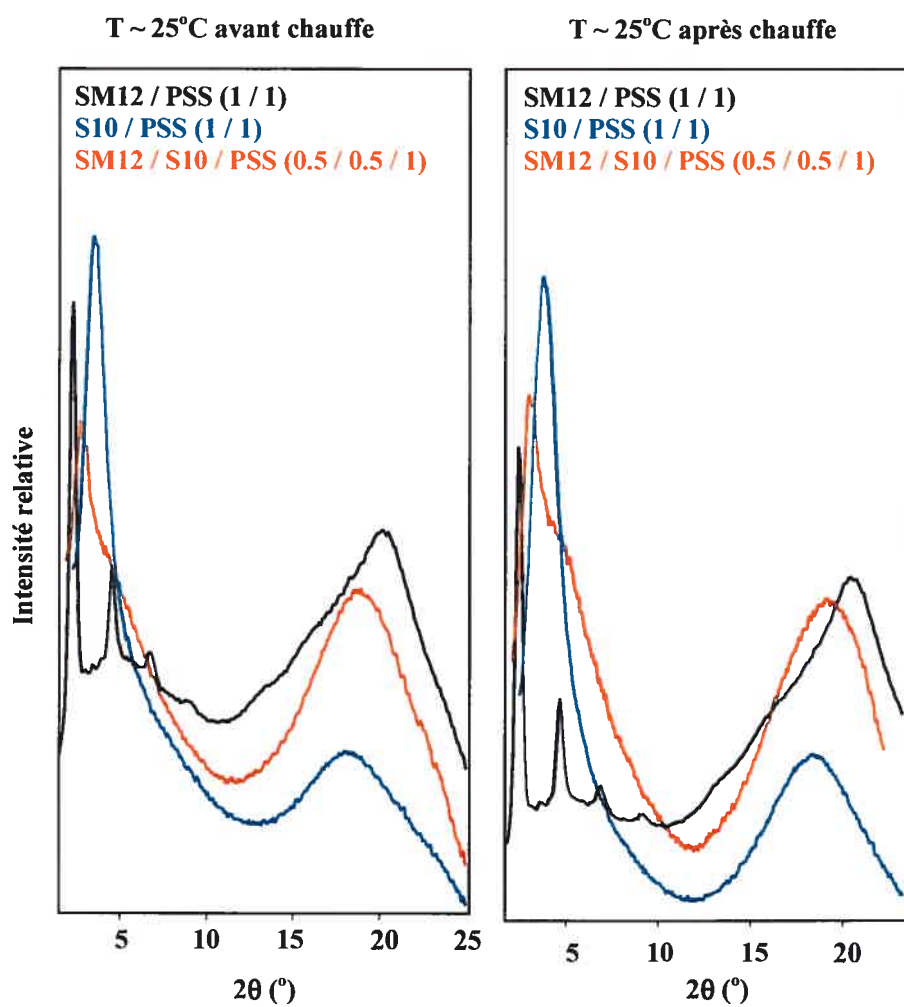


Figure 4-10 : Diffractogramme du cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.5 / 0.5 / 1) comparé aux homocomplexes SM12 / PSS et S10 / PSS.

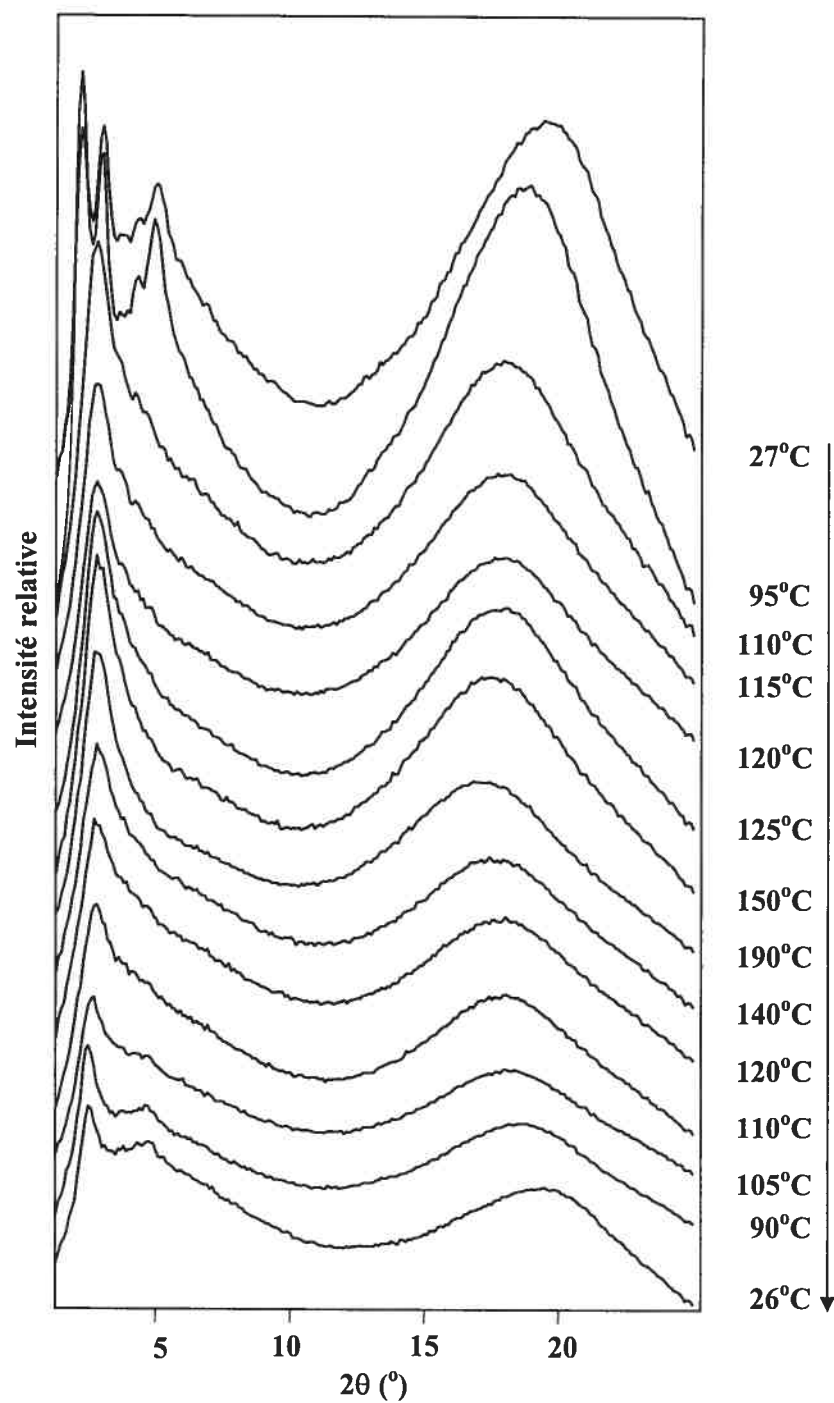


Figure 4-11 : Diffractogrammes des rayons X du cocomplexe SM12 / S10 / PSS

(0.5 / 1 / 1) (la flèche pointée vers le bas indique le sens d'évolution des températures).

Tableau 4.7 : Distances de Bragg obtenues par diffraction rayons X du SM12 /
S10 / PSS (0.5 / 1 / 1) à différentes températures.

T (°C)	D ₁ (Å)	d ₂ (Å)	D ₃ (Å)	d _w (Å)
27 ^c	39.2	29.4	17.9	4.59
95 ^c	39.5	29.8	17.7	4.78
110 ^c	30.3	-	-	4.95
115 ^c	30.0	-	-	4.99
120 ^c	29.8	-	-	4.98
125 ^c	29.6	-	-	5.01
150 ^c	29.0	-	-	5.06
190 ^c	28.4	-	-	5.16
140 ^r	28.8	-	-	5.01
120 ^r	29.6	-	-	4.94
110 ^r	31.4	-	-	4.89
105 ^r	32.3	-	-	4.86
90 ^r	34.2	19.0	-	4.69
26 ^r	34.8	18.8	-	4.60

^c chauffe, ^r refroidissement.

Ce changement correspond probablement à la transition obtenue au DSC à 125°C. À plus haute température, l'intensité de la nouvelle réflexion diminue très faiblement jusqu'à 190°C. Le refroidissement du système montre qu'à partir de 120°C, il y a apparition d'une réflexion vers 4.6°, qui est une réflexion de deuxième ordre de la première réflexion à 3.6°.

Les diffractogrammes des homocomplexes de S10 et de SM12 sont comparés à celui de ce cocomplexe à trois différentes températures à la figure 4-12. On observe dans le complexe une structure fine (trois réflexions aux petits angles) à 27 et 95°C (au cours de la chauffe) semblable à celle du SM12 / PSS. À ces températures, on note que la réflexion de premier ordre du cocomplexe est plus large à la base que celle de l'homocomplexe de SM12. Les distances de Bragg des première et troisième réflexions du cocomplexe sont plus près de celles de SM12 / PSS pour les profils à ces températures, ce qui suggère que la complexation tend à former de longues séquences de monomères SM12 / PSS et S10 / PSS. Après refroidissement, la structure fine réapparaît, mais avec moins d'ordres supérieurs (seulement deux). Les deux réflexions de ce diffractogramme sont dans un rapport 1 : 2. La distance lamellaire de la première, au refroidissement, est près de celle du SM12 / PSS. Or, sa valeur avant chauffe est semblable à celle de SM12 / PSS (à température ambiante). La diminution de celle-ci est attribuable à un mélange (pas total) des séquences SM12 / PSS et S10 / PSS ou à l'effet de viscosité qui ne permet pas aux chaînes latérales SM12 d'être totalement étendues. On suppose une même tendance qu'avant chauffage, mais nettement moins marquée, dû possiblement à l'effet de viscosité. Cette dernière supposition est en accord avec la transition faible obtenue en DSC au cours de la deuxième chauffe.

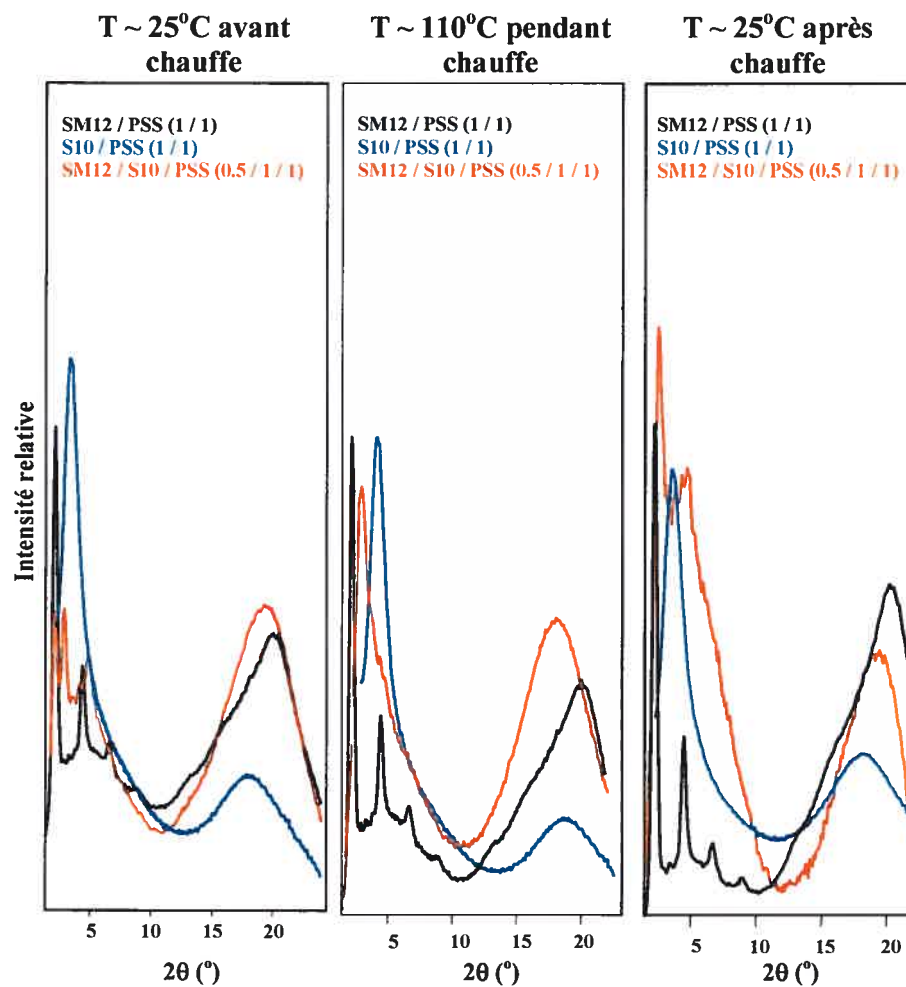


Figure 4-12 : Cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.5 / 1 / 1) comparé aux homocomplexes SM12 / PSS et S10 / PSS à différentes températures.

Les diffractogrammes enregistrés pour le troisième cocomplexe de S10 sont montrés à la figure 4-13 (tableau 4.8 présente les distances de Bragg). Le profil à température ambiante présente deux réflexions larges aux petits angles et un halo diffus asymétrique aux grands angles. Les deux réflexions sont dans un rapport 1 : 2. La première réflexion correspond à la valeur moyenne (34.3 Å) des distances de Bragg des homocomplexes S10 / PSS (24.4 Å) et SM12 / PSS (38.8 Å). La structure lamellaire est alors en couche simple et on suppose une courbure ou une légère inclinaison de la partie biphényle du surfactomésogène. La distance de Bragg de la première réflexion indique un mélange des monomères SM12 / PSS et S10 / PSS (profil à 28°C).

L'élévation de la température montre un profil avec une fine structure constituée de trois réflexions semblables à celles de l'homocomplexe SM12 / PSS aux petits angles. Les réflexions sont dans un ratio de 1 : 2 : 3 indiquant ainsi la présence de morphologie lamellaire. La distance de Bragg de la première réflexion de ce profil est plus proche de celle de SM12 / PSS. La forme de ce profil indique que le monomère SM12 / PSS est majoritaire, en accord avec la supposition faite pour l'analyse élémentaire. Ce profil reste ainsi jusqu'à 120°C avec une diminution légère de l'intensité des réflexions (avec un déplacement léger vers les grands angles) et du halo (avec un déplacement léger vers les petits angles). Les réflexions d'ordre supérieur (deuxième et troisième réflexions) disparaissent à 130°C alors que la réflexion de premier ordre diminue en intensité. Le profil à 140°C (Annexe 4-5) indique le passage à l'état liquide isotrope. À cette température au POM, le produit n'est plus biréfringent. Cette transition coïncide avec la deuxième transition du premier balayage au DSC.

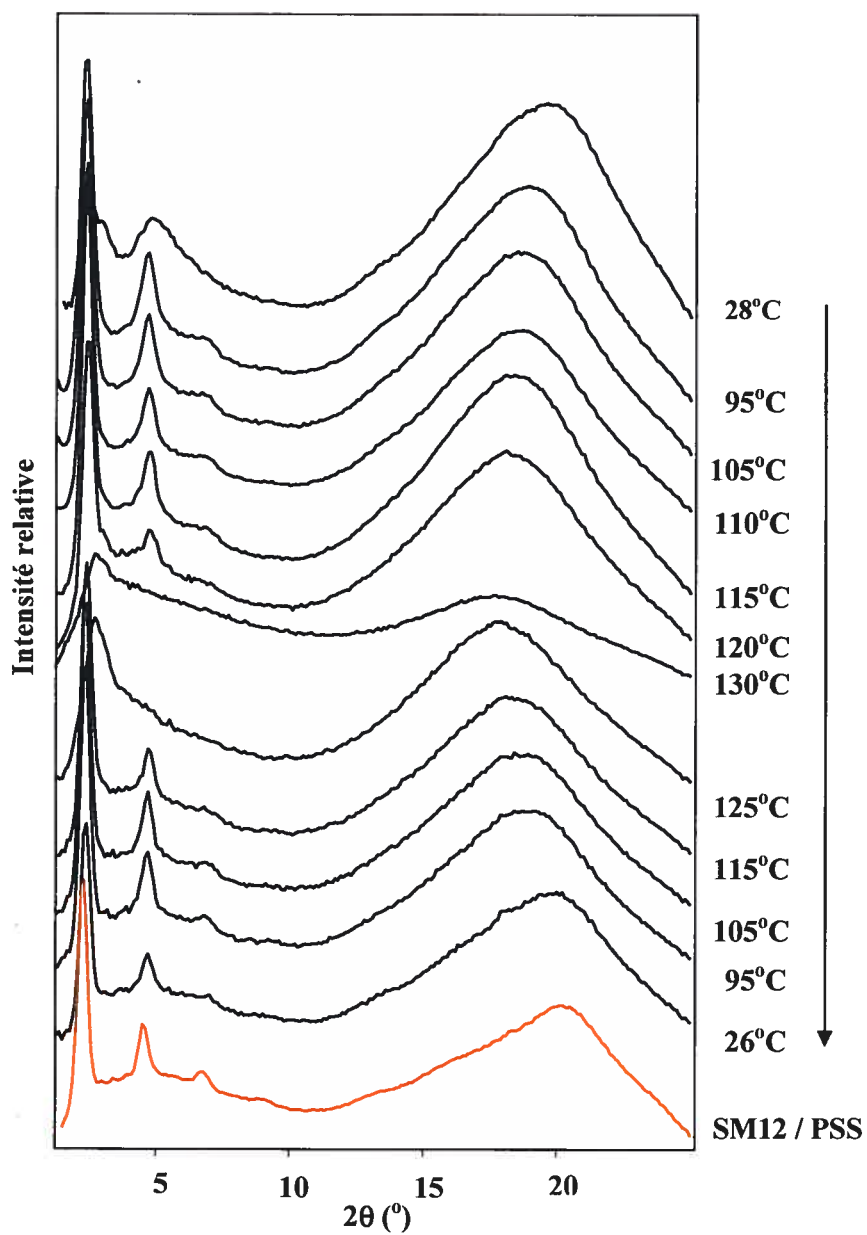


Figure 4-13 : Diffractogrammes des rayons X du cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1) obtenus à différentes températures, (sens d'évolution de la température est indiqué par la flèche de droite).

Tableau 4.8 : Distances de Bragg obtenues par diffraction rayons X du SM12 /
S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1) à différentes températures.

T (°C)	D ₁ (Å)	d ₂ (Å)	D ₃ (Å)	d _w (Å)
28 ^c	34.3	17.4	-	4.67
95 ^c	36.7	18.8	12.9	4.79
105 ^c	36.7	18.9	12.9	4.86
110 ^c	36.5	18.8	12.7	4.93
115 ^c	36.1	18.7	-	4.96
120 ^c	35.1	18.3	-	4.97
130 ^c	30.9	-	-	5.04
125 ^r	31.4	-	-	4.98
115 ^r	36.1	18.6	-	4.89
105 ^r	36.8	18.9	-	4.82
95 ^r	36.9	19.0	12.8	4.82
26 ^r	37.3	18.7	12.6	4.67

^c chauffe, ^r refroidissement.

La structure fine obtenue à 95°C (chauffe) est réversible (profil à 115°C). Le profil reste inchangé en diminuant plus la température, mais le halo est redevenu légèrement asymétrique à 26°C tout comme l'homocomplexe SM12 / PSS. La forme du profil au refroidissement indique que la réorganisation obtenue en début de chauffe est irréversible.

Une comparaison de profil à trois températures différentes du cocomplexe est faite avec ceux des homocomplexes de SM12 et S10 (figure 4-14). On note que l'intervalle de 2θ où apparaissent les réflexions du cocomplexe à température ambiante (avant chauffe) englobe ceux des homocomplexes. Les profils obtenus pendant et après chauffe montrent qu'il y a une prédominance de l'entité SM12 / PSS par rapport à l'entité S10 / PSS. Ces résultats viennent appuyer la supposition faite en analyse élémentaire (section 4.1.) et les résultats de DSC qui indiquent la prédominance de SM12 dans la complexation.

4.4. Discussion et conclusions

Dans ce chapitre, trois cocomplexes, nommés SM12 / Sn / PSS, dont la préparation est décrite dans le chapitre 2, sont étudiés. Leurs caractérisations thermique et structurale sont réalisées par DSC, POM, et par diffraction des rayons X. Un résumé des données issues de ces analyses peut être présenté de la manière suivante.

D'abord, l'analyse élémentaire des cocomplexes montre que l'échange d'ions entre petites molécules et polyélectrolyte s'est effectué de façon stoechiométrique pour les cocomplexes de S22 et S16.

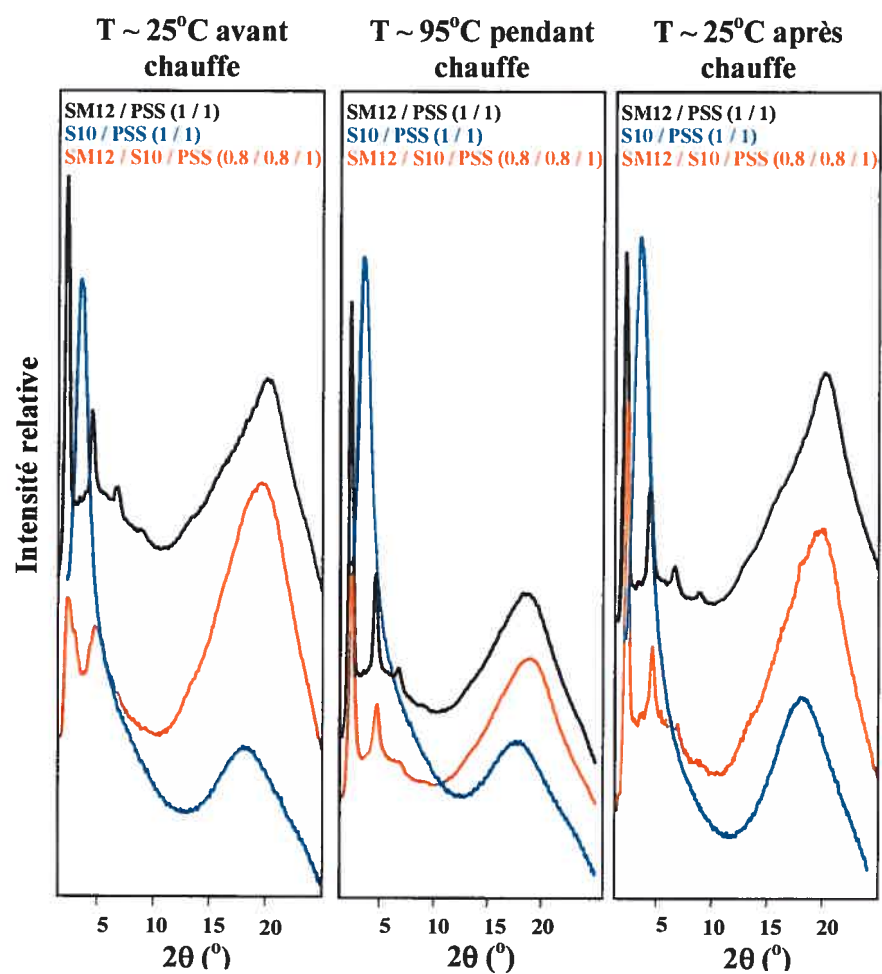


Figure 4-14 : Cocomplexe SM12 / S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1) comparé aux homocomplexes SM12 / PSS et S10 / PSS à différentes températures.

Par contre, pour le cocomplexe de S10 préparé avec le rapport (0.5 / 0.5 / 1), la complexation est incomplète. Ce même cocomplexe préparé dans les proportions (0.5 / 1 / 1) et (0.8 / 0.8 / 1) présente un échange complet d'ions. Puisque le homocomplexe S10 / PSS présente aussi une complexation incomplète (chapitre 3), nous pensons que le SM12 se complexe d'une façon privilégiée au PSS, ce qui nous amène à dire que la proportion des composantes dans ces cocomplexes sont respectivement près de (0.5 / 0.5 / 1) et (0.8 / 0.2 / 1). L'analyse TGA indique que la complexation des petites molécules au polyélectrolyte sulfoné fait augmenter leur stabilité.

L'analyse POM démontre que les cocomplexes avec S22 et S16 restent biréfringents jusqu'à leur décomposition, tout comme pour les homocomplexes de S22 et S16, alors que les trois cocomplexes avec S10 passent à l'état isotrope entre 140 et 146°C indiquant que les chaînes courtes déstabilisent la mésophase. Une transition vitreuse est visible par DSC pour les cocomplexes de S16 et S10, mais pas pour le cocomplexe de S22. Elle apparaît à une température plus élevée pour le cocomplexe de S10, ce qui concorde avec un effet de plastification moindre par les chaînes alkyles plus courtes. Le DSC ne montre aucune autre transition dans les cocomplexes, cela indique qu'on n'a pas une séparation nette de l'homocomplexe de SM12 versus l'homocomplexe de Sn (même pas pour le cocomplexes de S10 (0.8 / 0.2 / 1))

L'analyse structurale par diffraction des rayons X montre dans son ensemble que les cocomplexes formés possèdent une structure lamellaire en monocouche. Pour ces cocomplexes, nous espérons pouvoir distinguer deux cas distincts de complexation à savoir : 1) une complexation statistique pour laquelle nous aurons des propriétés intermédiaires aux deux homocomplexes, 2) une

complexation séquencée, c'est-à-dire à bloc, dans laquelle nous aurons une superposition des propriétés des deux homocomplexes. Afin de dégager la nature de la complexation, nous nous sommes basés sur les profils de diffraction des rayons X, plus précisément sur l'épaisseur lamellaire, d_B , de la réflexion aux petits angles pour ces cocomplexes. Nous aimerons avoir un d_B médian (intermédiaire) entre le d_B des homocomplexes SM12 et Sn. Cela permettra de faire une distinction de la nature de la complexation.

Ainsi, les profils obtenus pour les cocomplexes de S22 et S16, à température ambiante avant chauffe, montrent que la première réflexion possède un d_B médian à ceux des deux homocomplexes. Il en est de même pour le cocomplexe de S10 préparé en proportion (0.5 / 0.5 / 1). Cette remarque amène à conclure qu'il y a un certain mélange des entités SM12 et Sn au niveau de la chaîne alkyle. Mais, pour le cocomplexe de S22 et S16, d_B se trouve plus proche de celui des homocomplexes des surfactants, ce qui suggère que ce sont de très courtes séquences de SM12 et Sn qui se sont formées et mélangées. Cela conduit alors une complexation séquencée de très courtes séquences avec un mélange aléatoire de ces séquences. Par contre, le d_B du cocomplexe de S10 (0.5 / 0.5 / 1) a une valeur médiane des d_B des deux homocomplexes. Nous pensons dans ce cas à un meilleur mélange des entités SM12 et S10, et donc à une complexation aléatoire ou statistique.

Pour les autres cocomplexes de S10, c'est-à-dire ceux formés en proportion (0.5 / 1 / 1) et (0.8 / 0.8 / 1), nous remarquons, pour le premier, que le profil à température ambiante avant chauffe présente un d_B dont la valeur est plus proche de l'homocomplexe de SM12. Nous pensons dans ce cas et à cette température qu'il y a formation de longues séquences de SM12 / PSS qui masquent de très

courtes séquences de S10 / PSS. Pour ce même cocomplexe (0.5 / 1 / 1) à température élevée, par exemple entre 110 et 125°C, nous notons un d_B médian à ceux des deux homocomplexes comme pour le cocomplexe de S10 (0.5 / 0.5 / 1) à température ambiante. Cela conduit à dire qu'il y a un mélange des séquences sous l'effet de la température. Nous pensons que la complexation, pour ce cocomplexe, est séquencée mais avec un mélange statistique des séquences. De plus, dans cette complexation les séquences de SM12 sont plus évoluées que celles de S10. Le cocomplexe (0.8 / 0.8 / 1) présente quant à lui un profil avec un d_B toujours médiane de ceux des homocomplexes, mais plus proche de celle de SM12 / PSS à température ambiante. De plus, nous constatons que sous l'effet de la température les profils sont semblables à ceux de SM12 / PSS et irréversibles lors du refroidissement. Cette observation conduit à penser que, pour ce cocomplexe, la complexation est statistique avec prédominance de l'entité SM12 par rapport à l'entité S10.

Un parcours de la littérature démontre qu'il n'existe pas jusqu'à présent de cocomplexes du même genre (c'est-à-dire complexes ioniques avec des polyélectrolytes non modifiés ou linéaires) que ceux étudiés dans ce projet de maîtrise. Le système le plus proche de notre système est celui étudié par Kato et coll. [1]. Dans leur étude, ils ont utilisé un polymère avec un groupe acide carboxylique à l'extrémité de longues chaînes latérales et deux petites molécules pyridyl différentes pour la préparation de leur cocomplexe. Ils ont conclu que par simple mélange des composants, un "copolymère" statistique est formé. La transition d'isotropisation et de fusion de leurs complexes copolymères apparaît à une température plus élevée que celle des complexes homopolymères correspondants. Ils ont attribué cette augmentation aux interactions donneur-

accepteur d'électrons du groupement terminal des petites molécules impliquées. De plus, la coopération synergique des liaisons hydrogène et des interactions donneur-accepteur conduit à la stabilisation des mésophases de leur complexe copolymère.

4.4. Références

- 1) T. Kato, H. Kihara, S. Ujiie, T. Uryu, et J. M. J. Fréchet, *Macromolecules*, **1996**, 29, 8734.
- 2) S. Bondzic, J. de Wit, E. Polushkin, A. J. Schouten, G. ten Brinke, J. Ruokolainen, O. Ikkala, I. Dolbnya et W. Bras, *Macromolecules*, **2004**, 37, 9517.
- 3) R. Mäkinen, J. Ruokolainen, O. Ikkala, K. de Moel, G. Ten Binke, W. De Odorico et M. Stamm, *Macromolecules*, **2000**, 33, 3441.
- 4) C. Osuji, C.Y. Chao, I. Bitá, C. K. Ober et E. L. Thomas, *Adv. Funct. Mater.*, **2002**, 12 (11-12), 753.
- 5) C. Osuji, C.Y. Chao, X. Li, C. K. Ober et E. L. Thomas, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, 14 (4), 364.
- 6) C. Osuji, C.Y. Chao, X. Li, C. K. Ober et E. L. Thomas, *Macromolecules*, **2006**, 39, 3114.
- 7) T. Kato, N. Hirota, A. Fujishima et J. M. J. Fréchet, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **1996**, 34 (1), 57.

Conclusions générales

Dans ce projet, nous avons étudié les propriétés thermiques et structurales de complexes supramoléculaires obtenus par échange d'ions entre polyélectrolyte linéaire sulfoné (PSSNa) et petites molécules fonctionnalisées par un groupement ammonium (surfactomésogène SM12Br et surfactants (SnBr, $n = 22, 16, 10$)). Deux types de complexes sont étudiés : des homocomplexes constitués de PSSNa et un des petites molécules et des cocomplexes formés de PSSNa et deux petites molécules différentes (le surfactomésogène et un des surfactants).

Les petites molécules seules présentent un polymorphisme entre différentes phases cristallines avant d'atteindre l'état isotrope. Seul le S10Br présente, en plus, une mésophase cristalline liquide (SmA) sur un court intervalle de température. La diffraction de rayons X du SM12Br a montré qu'il possède une structure cristalline bicouche partielle et une structure monocouche à basse température respectivement avant chauffage et après refroidissement tandis que les SnBr ($n = 22, 16, 10$) possèdent tous une structure orthogonale monocouche.

Les études de spectroscopie à énergie dispersive et d'analyse élémentaire ont indiqué l'obtention de homocomplexes stoechiométriques, sauf pour celui de S10. Tous les homocomplexes possèdent une mésophase cristalline liquide stable, de type SmA monocouche, sur un intervalle de température très large. Les homocomplexes de SnBr ($n = 22, 16$) restent cristallins liquides jusqu'à leur décomposition alors que le homocomplexe de SM12 et de S10 passe à la phase isotrope à haute température. Cette stabilité des mésophases est associée aux interactions ioniques fortes entre le groupement ammonium et le groupement sulfonate.

En ce qui concerne les cocomplexes, la spectroscopie à énergie dispersive et l'analyse élémentaire ont montré encore une fois que l'échange d'ions entre petites molécules et polyélectrolyte s'est effectué de façon stoechiométrique pour les cocomplexes de S22 et S16 alors que pour le cocomplexe de S10 préparé avec le rapport (0.5 / 0.5 / 1), la complexation est incomplète. Ce même cocomplexe préparé dans les proportions (0.5 / 1 / 1) et (0.8 / 0.8 / 1) présente un échange complet d'ions. De nouveau, la complexation génère une phase cristalline liquide SmA monocouche. Les cocomplexes de S22 et de S16 restent cristallins liquides jusqu'à leur décomposition, comme les homocomplexes correspondants, tandis que les trois cocomplexes avec S10 passent à l'état isotrope à haute température. Cela indique que les chaînes courtes déstabilisent la mésophase.

Pour tous les cocomplexes, aucune séparation de phases nette de complexe de SM12 versus complexe de Sn n'est observée, sauf pour le cocomplexe de S10 en proportion (0.8/0.8/1). En principe, on pourrait s'attendre à deux cas extrêmes pour la distribution des deux types de molécules dans les cocomplexes : 1) une complexation statistique pour laquelle nous aurons des propriétés intermédiaires aux deux homocomplexes, 2) une complexation séquencée, c'est-à-dire à bloc, (voire même deux homocomplexes différents) pour laquelle nous aurons, pour des séquences suffisamment longues, une superposition des propriétés des deux homocomplexes. Les thermogrammes DSC montrent pour la plupart des cocomplexes des transitions larges – en particulier lors du premier balayage de chauffe – qui se trouvent généralement à des températures moins élevées à celles des homocomplexes correspondants. Ces observations suggèrent une certaine microséparation de phases mal définie.

Les profils rayons-X des cocomplexes de S22 et S16, ainsi que S10 préparé en proportion (0.5 / 0.5 / 1), montrent que la première réflexion possède un d_B entre ceux des homocomplexes correspondants. Ces observations nous ont amené à conclure qu'il y a une certaine tendance vers un mélange statistique. Néanmoins, l'épaisseur lamellaire d_B des cocomplexes de S22 et S16 se trouve plus proche de celui des homocomplexes des surfactants, ce qui suggère que la complexation n'est pas parfaitement statistique, mais qu'il y a de séquences – probablement pas très longues – de SM12 et Sn. Il s'agit alors d'une complexation séquencée à blocs relativement courts et un mélange aléatoire de ces blocs. Par contre, le d_B du cocomplexe de S10 (0.5 / 0.5 / 1) a une valeur médiane des d_B des deux homocomplexes, indiquant un mélange plus statistique des deux petites molécules le long des chaînes polymères.

Les cocomplexes de S10 préparés en proportion (0.5/1/1) et (0.8/0.8/1), pour lesquels les proportions réelles sont estimées respectivement à 0.5/0.5/1 et 0.8/0.2/1, présentent un d_B proche du homocomplexe de SM12. Pour le dernier complexe, ce résultat peut être attribué à la proportion prédominante de SM12 dans le complexe. Pour le premier, ce résultat suggère que le SM12 "contrôle" la structure, ce qui est possible considérant que la chaîne en S10 est compatible en longueur avec l'espaceur du SM12.

Dans l'ensemble, la nature exacte des cocomplexes est difficile à déterminer. On constate qu'elle dépend de la longueur des chaînes alkyles des surfactants et la proportion dans laquelle les petites molécules sont mélangées avec le PSS. Il serait souhaitable d'avoir une autre technique complémentaire à la diffraction des rayons X pour la détermination de la nature de la complexation. On pourrait penser à une technique spectroscopique, par exemple la fluorescence si

on utilise un marqueur fluorescent, ou la résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide.

Annexes

Annexe Chapitre 2

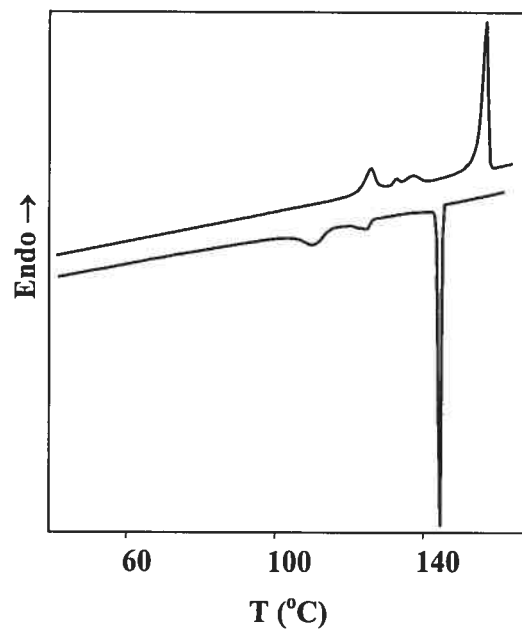
Tableau 2.2 : Comparaison des données issues du premier empilement (Avant[♦]) et du deuxième empilement (Après[◊]) des composants de la colonne d'analyse élémentaire.

Échantillon	Formule empirique	%C		%H		%N		%S	
		calculé	mesuré	calculé	mesuré	calculé	mesuré	calculé	mesuré
SM12 / PSS	C ₃₉ H ₅₇ O ₅ NS	71.8	70.2 [♦] 71.3 [◊]	8.81	7.96 9.37	2.15	2.14 2.13	4.92	3.01 4.60
S22 / PSS	C ₃₆ H ₆₇ O ₃ NS	72.8	71.0 71.8	11.4	10.6 12.3	2.36	2.36 2.37	5.40	2.95 4.05
S16 / PSS	C ₃₀ H ₅₅ O ₃ NS	70.7	68.2 70.7	10.9	9.81 11.1	2.75	2.68 2.71	6.29	3.66 6.02
S10 / PSS	C ₂₄ H ₄₃ O ₃ NS	67.7	62.3 63.0	10.2	10.5 9.67	3.28	2.70 2.77	7.53	3.83 7.45
SM12 / S22 / PSS	C ₇₅ H ₁₂₄ O ₈ N ₂ S ₂	72.2	71.1 71.4	10.1	10.7 11.7	2.25	2.16 2.25	5.14	4.17 3.58
SM12 / S16 / PSS	C ₆₉ H ₁₁₂ O ₈ N ₂ S ₂	71.4	69.6 71.0	9.71	10.7 10.0	2.41	2.32 2.33	5.51	4.39 4.17
SM12 / S10 / PSS	C ₆₃ H ₁₀₀ O ₈ N ₂ S ₂	70.2	69.9 70.7	9.35	10.1 9.23	2.60	2.15 2.20	5.95	2.55 4.38

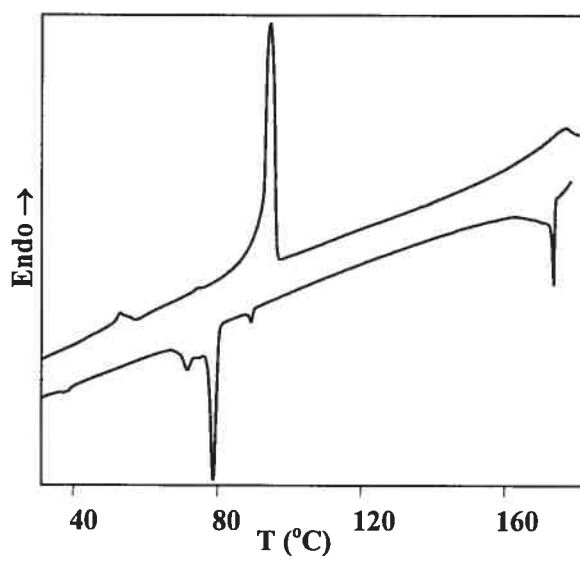
♦ Premier empilement des composants de la colonne d'analyse élémentaire

◊ Deuxième empilement des composants de la colonne d'analyse élémentaire

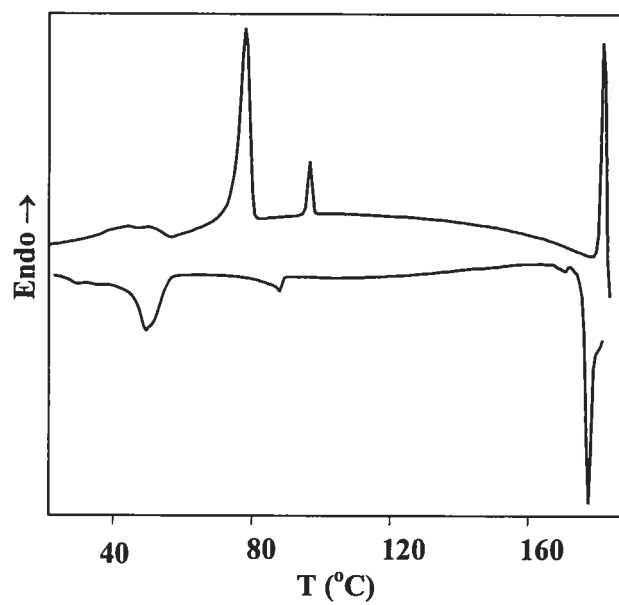
Annexe Chapitre 3



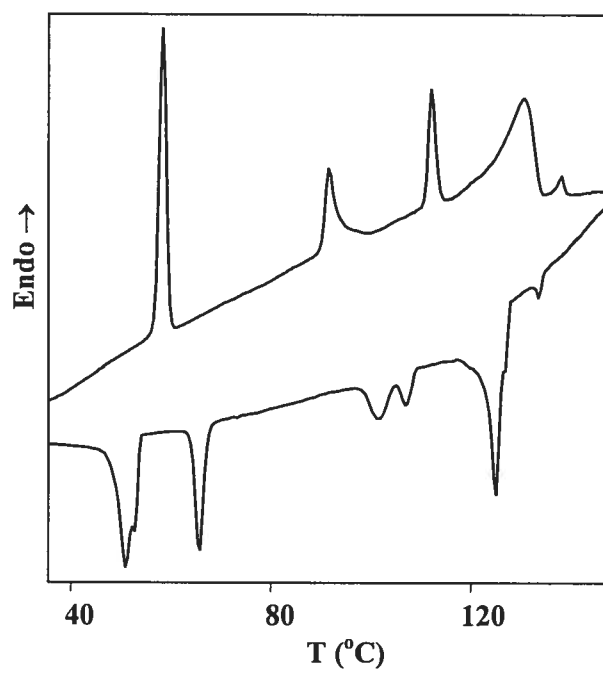
Annexe 3-1 : Thermogrammes DSC du surfactant SM12Br au second balayage.



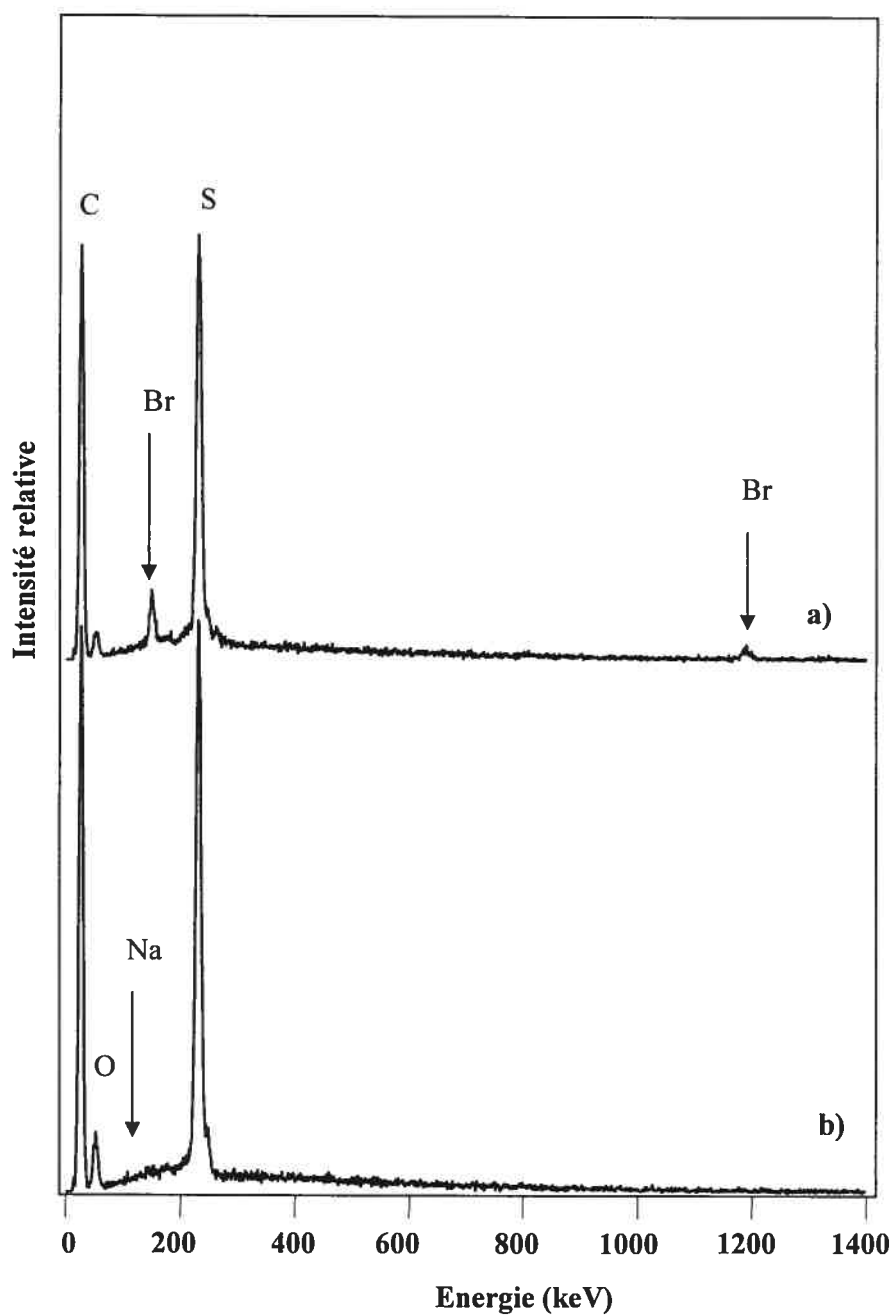
Annexe 3-2 : Thermogrammes DSC du surfactant S22Br au second balayage.



Annexe 3-3 : Thermogrammes DSC du surfactant S16Br au second balayage.



Annexe 3-4 : Thermogrammes DSC du surfactant S10Br au second balayage.



Annexe 3-5 : Spectres EDS de l'homocomplexe Sn / PSS ($n = 22, 16$); a) avant dialyse et b) après dialyse.

Tableau 3.8 : Valeurs des distances de Bragg aux petits et grands angles des homocomplexes SM12 / PSS aux différentes températures étudiées (pour la figure 3-13(a)).

T (°C)	d ₁ (Å)	d ₂ (Å)	d ₃ (Å)	d ₄ (Å)	d _w (Å)
26 ^c	38.8	19.3	13.0	9.8	4.4
138 ^c	38.8	19.5	13.1	-	4.8
149 ^c	38.0	19.1	-	-	4.8
152 ^c	33.2	-	-	-	4.9
155 ^c	32.0	-	-	-	4.9
140 ^r	38.2	19.3	-	-	4.8
135 ^r	38.5	19.5	-	-	4.7
125 ^r	38.7	19.5	13.2	-	4.6
25 ^r	39.2	19.6	13.1	9.8	4.4

^c chauffe, ^r refroidissement.

Tableau 3.9 : Valeurs des distances de Bragg aux petits et grands angles des homocomplexes S22 / PSS aux différentes températures étudiées.

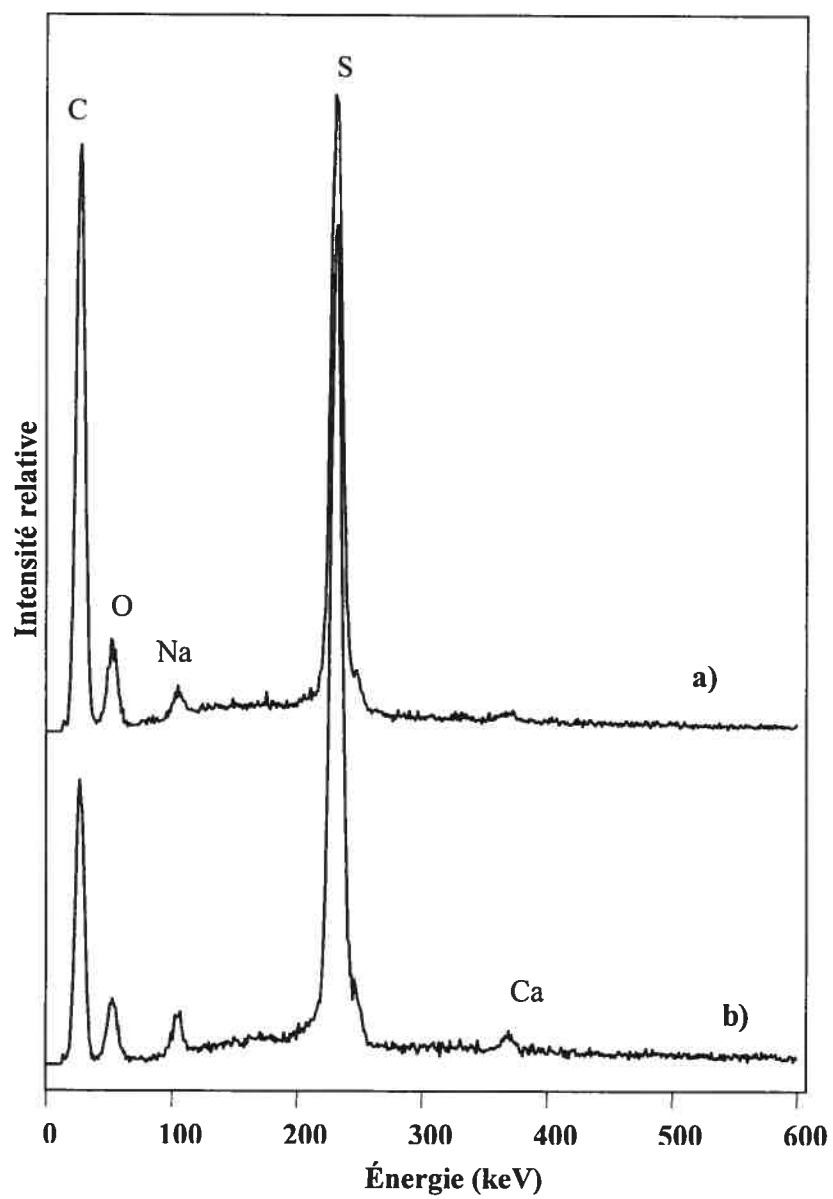
T (°C)	d ₁ (Å)	d ₂ (Å)	d ₃ (Å)	d _w (Å)
30 ^c	44.6	21.3	-	4.2
50 ^c	44.8	23.6	-	4.3
150 ^c	42.3	-	-	4.9
160 ^c	42.3	-	-	5.0
100 ^r	42.4	-	-	4.9
55 ^r	42.8	-	-	4.7
45 ^r	41.3	20.6	-	4.2
35 ^r	40.7	20.3	-	4.2
27 ^r	40.1	20.2	10.3	4.2

^c chauffe, ^r refroidissement.

Tableau 3.10 : Valeurs des distances de Bragg aux petits et grands angles des homocomplexes S16 / PSS aux différentes températures étudiées.

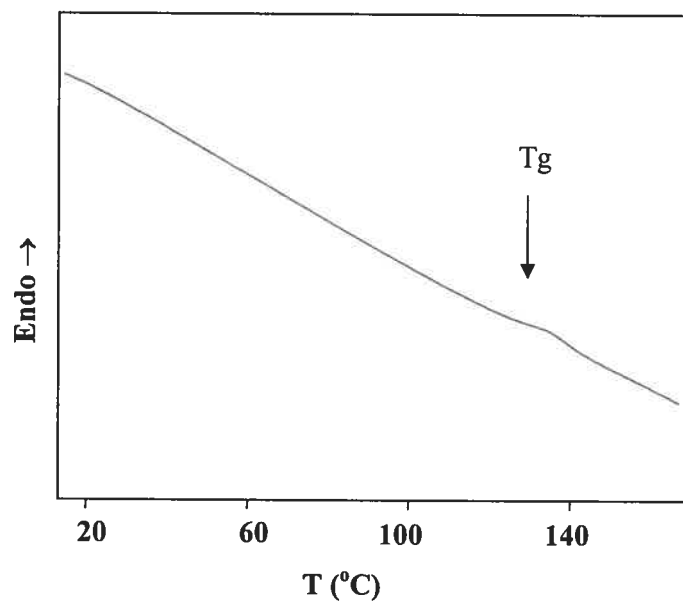
T (°C)	d ₁ (Å)	d ₂ (Å)	d ₃ (Å)	d _w (Å)
26 ^c	44.6	21.3	-	4.2
90 ^c	44.8	23.6	-	4.3
130 ^c	42.3	-	-	4.9
150 ^c	42.3	-	-	5.0
160 ^c	42.4	-	-	4.9
145 ^r	42.8	-	-	4.7
125 ^r	41.3	20.6	-	4.2
95 ^r	40.7	20.3	-	4.2
27 ^r	40.1	20.2	10.3	4.2

^c chauffe, ^r refroidissement.

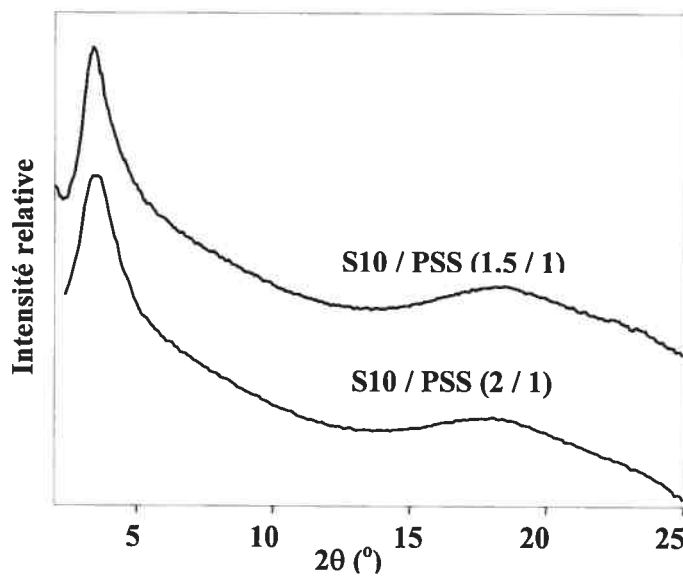


Annexe 3-6 : Spectre EDS de l'homocomplexe S10 / PSS après dialyse: a) 1.5 / 1;

b) 2 / 1.



Annexe 3-7 : Thermogrammes DSC de l'homocomplexe S10 / PSS préparé avec l'équivalence 2 / 1.

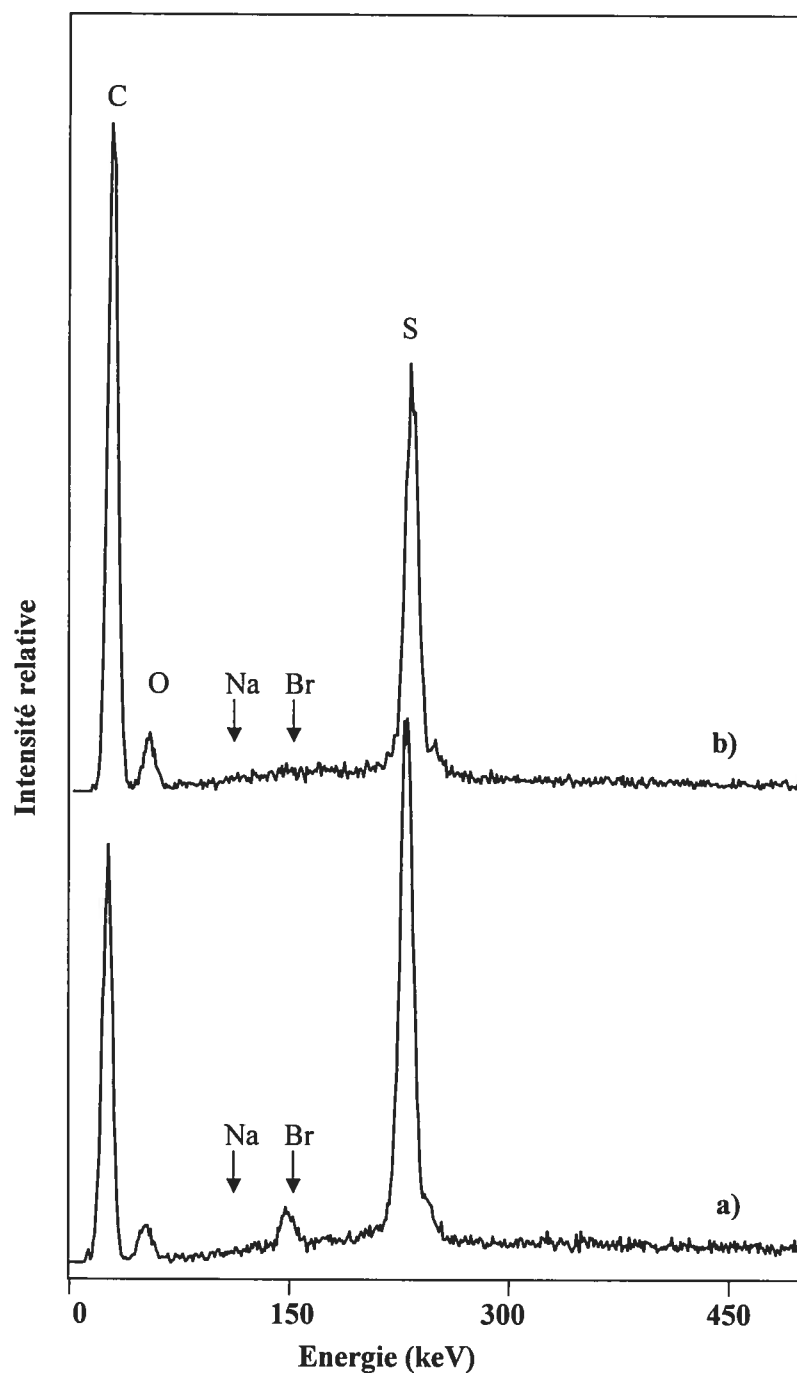


Annexe 3-8 : Diffractogrammes rayons X de l'homocomplexe S10 / PSS préparé avec différentes équivalences de S10Br.

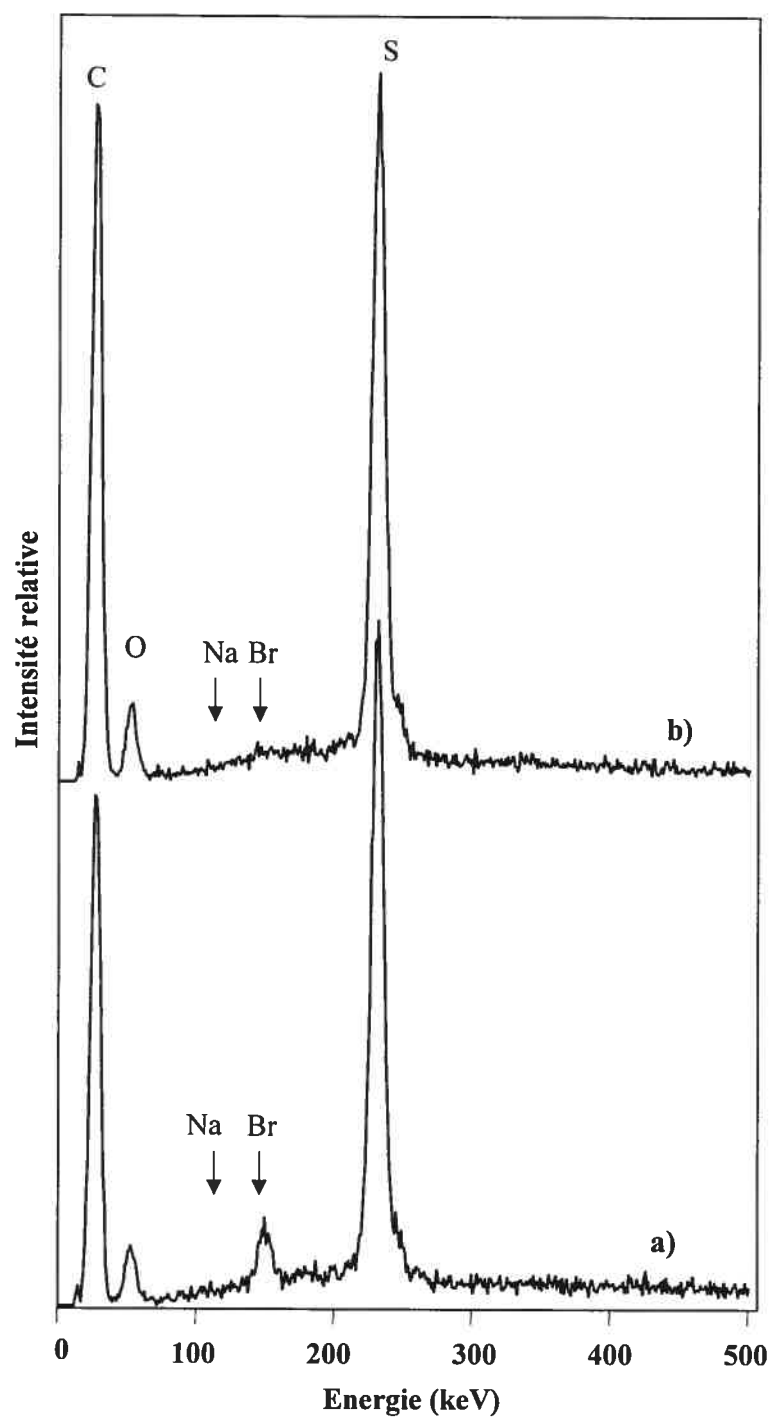
Tableau 3-11 : Valeurs des distances de Bragg aux petits et grands angles des homocomplexes S10 / PSS préparés avec les équivalences (1.5 / 1) et (2 / 1).

Échantillon	d_l (Å)	d_w (Å)
S10 / PSS (1 / 1)	24.4	4.73
S10 / PSS (1.5 / 1)	24.5	4.65
S10 / PSS (2 / 1)	24.2	4.72

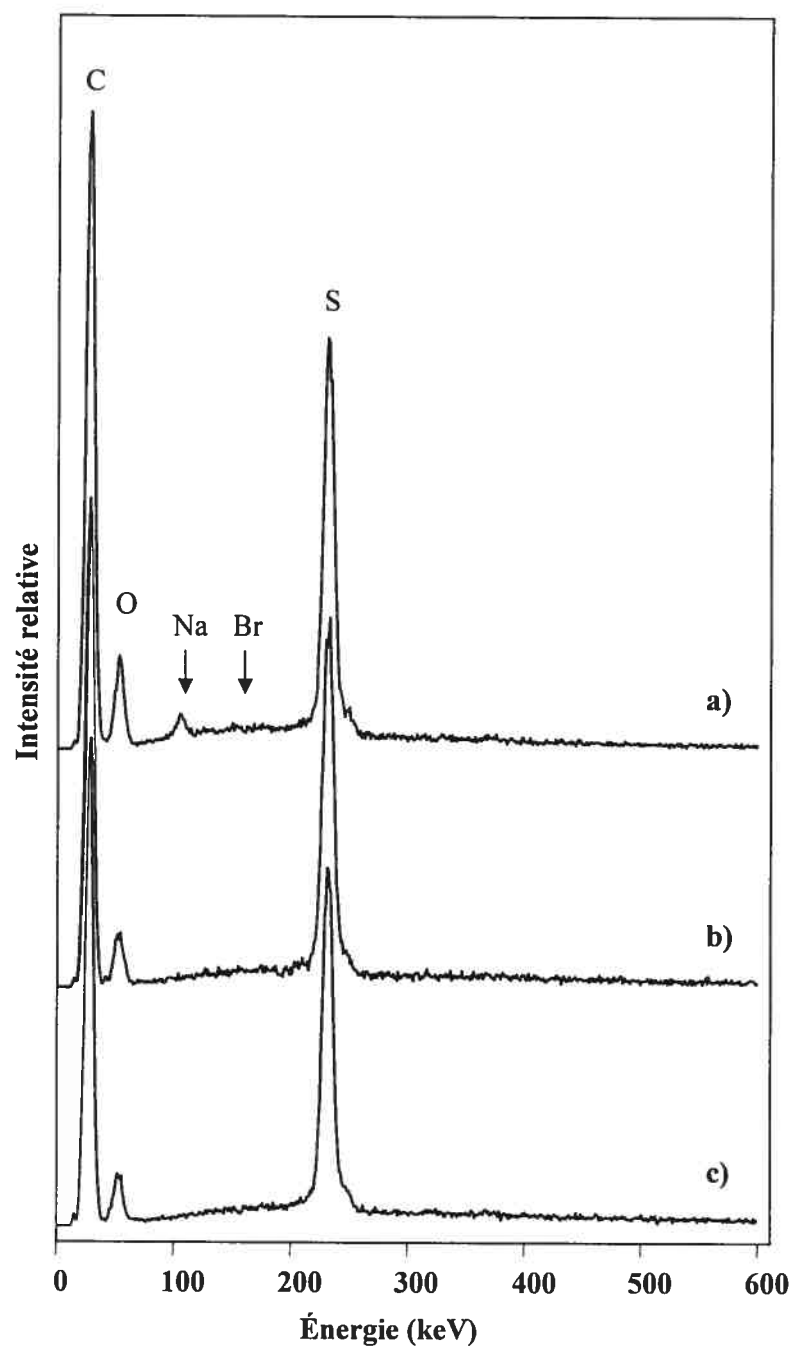
Annexe Chapitre 4



Annexe 4-1 : Spectres EDS du cocomplexe SM12 / S22 / PSS : a) avant dialyse et
b) après dialyse.

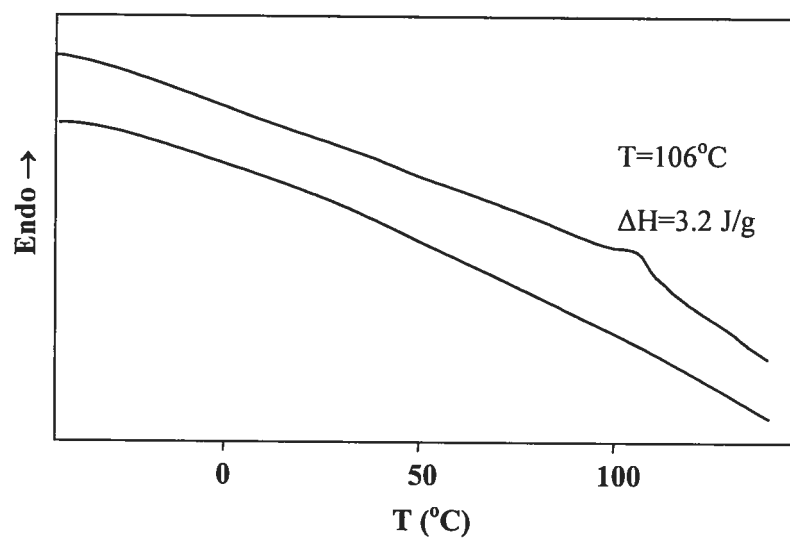


Annexe 4-2 : Spectres EDS du cocomplexe SM12 / S16 / PSS : a) avant dialyse
et b) après dialyse.

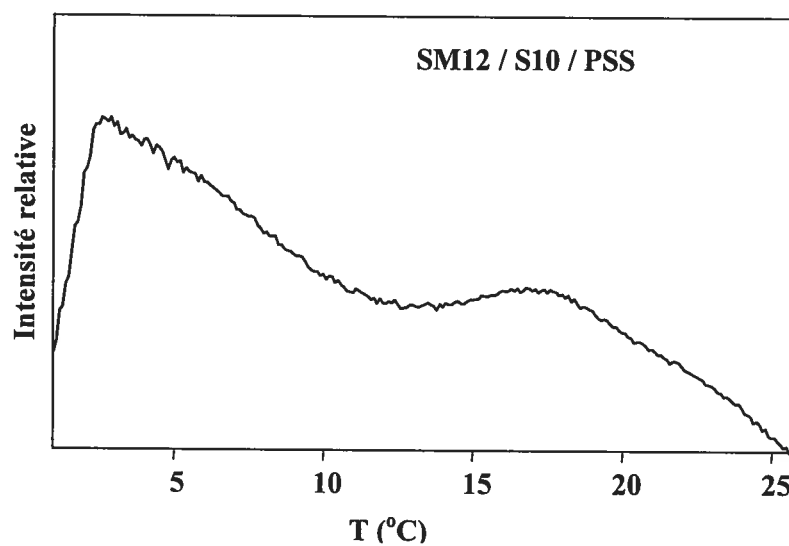


Annexe 4-3 : Spectres EDS du cocomplexe SM12 / S10 / PSS (après dialyse) : a)

(0.5 / 0.5 / 1), b) (0.5 / 1 / 1) et c) (0.8 / 0.8 / 1).



Annexe 4-4 : Thermogrammes DSC d'une nouvelle analyse du cocomplexes
SM12 / S16 / PSS deux jours après la première.



Annexe 4-5 : Diffractogramme des rayons X du SM12 / S10 / PSS (0.8 / 0.8 / 1) à
140°C en chauffe.